



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-258910
 (43)Date of publication of application : 22.09.2000

(51)Int.CI. G03F 7/031
 G03F 7/004
 G03F 7/027

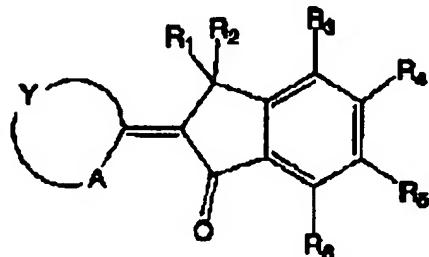
(21)Application number : 11-061559 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD
 (22)Date of filing : 09.03.1999 (72)Inventor : SORORI TADAHIRO
 MUROTA YASUBUMI
 KAWAMURA KOICHI
 KUNIDA KAZUTO

(54) PHOTOSENSITIVE COMPOSITION AND 1,3-DIHYDRO-1-OXO-2H-INDENE DERIVATIVE COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photosensitive compsn. suitable for a lithographic printing master plate having high sensitivity for the oscillation wavelength of a short wavelength semiconductor laser by incorporating a sensitizing dye having a specified structure and a photoinitiating system consisting of an activating agent.

SOLUTION: This compsn. contains a sensitizing dye expressed by the formula and a photoinitiating system consisting of an activating agent compd. which causes chemical changes by the interaction with the excited state of electrons produced by the absorption of light of the sensitizing dye and which produces at least one kind of radical, acid and base. In the formula, A is a S atom or NR₇, Y is a nonmetal atomic group which forms a basic nucleus of the dye with the adjacent A and carbon atoms, each of R₁ to R₆ is independently a monovalent group of nonmetal atoms, and R₇ is an alkyl group or aryl group. The initiating system is further combined with a compd. which is reacted by at least one kind of radical, acid and base to change its physical or chemical characteristics and which is held as changed in the system.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

特開2000-258910

(P2000-258910A)

(43)公開日 平成12年9月22日(2000.9.22)

(51)Int.C1.

G03F 7/031
7/004 503
7/027

識別記号

F I

G03F 7/031
7/004 503 Z
7/027

テ-マ-ト(参考)

2H025

審査請求 未請求 請求項の数3 O L

(全42頁)

(21)出願番号 特願平11-61559

(22)出願日 平成11年3月9日(1999.3.9)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 曾呂利 忠弘

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(72)発明者 室田 泰文

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(74)代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

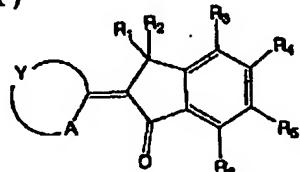
最終頁に続く

(54)【発明の名称】感光性組成物および1, 3-ジヒドロ-1-オキソ-2H-インデン誘導体化合物

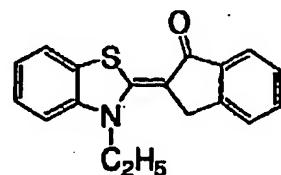
(57)【要約】 (修正有)

【課題】 350～450nmの波長に対し高感度で平版
印刷版への使用に適する短波長レーザ露光用感光性組成
物を提供する。【解決手段】 (i)式(1)で表される増感色素と、(i
i)式(1)の増感色素の光吸収により生じる電子励起状
態との相互作用により化学変化を起こし、ラジカル、酸
および塩基のうちいずれか1種を生成する活性剤化合物
と、(iii)ラジカル、酸および塩基のうちいずれか1種
によって反応し、その物理的または化学的特性が変化し
て保持される化合物とを含有する短波長レーザ露光用感
光性組成物。

式(1)



例えば

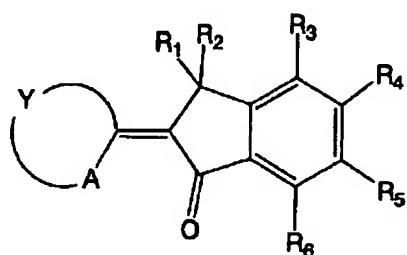


【特許請求の範囲】

【請求項1】 (i)式(1)で表される増感色素と、(ii)式(1)で表される増感色素の光吸収により生じる電子励起状態との相互作用により化学変化を起こし、ラジカル、酸および塩基のうちの少なくともいずれか1種を生成する活性剤化合物と、(iii)ラジカル、酸および塩基のうちの少なくともいずれか1種によって反応し、その物理的または化学的特性が変化して保持される化合物とを含有する感光性組成物。

【化1】

式(1)



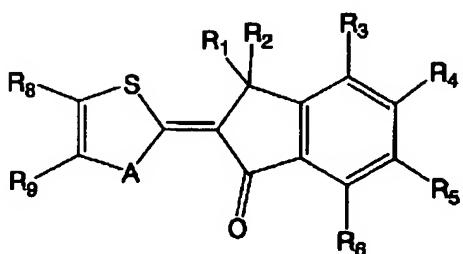
【式(1)中、AはS原子またはN R₇を表し、Yは隣接するAおよび炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子団を表し、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅およびR₆はそれぞれ独立に1価の非金属原子団の基を表し、R₇はアルキル基またはアリール基を表す。】

【請求項2】 前記ラジカル、酸および塩基のうちの少なくともいずれか1種によって反応し、その物理的または化学的特性が変化して保持される化合物がエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物である請求項1に記載の感光性組成物。

【請求項3】 式(2)で表される1,3-ジヒドロ-1-オキソ-2H-インデン誘導体化合物。

【化2】

式(2)



【式(2)中、AはS原子またはN R₇を表し、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆およびR₈はそれぞれ独立に1価の非金属原子団の基を表し、R₇はアルキル基またはアリール基を表し、R₈とR₉とは互いに結合して5から8員の環を形成しても良い。】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は新規な光開始系、特に、高感度でかつ、安定性に優れた光開始系を含有する

感光性組成物に関する。また、本発明は、特に、デジタル信号に基づいた走査露光により製版可能な平版印刷版原版用の材料として優れた光重合性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、平版印刷版としては親水性支持体上に親油性の感光性樹脂層を設けた構成を有するPS版が広く用いられ、その製版方法として、通常は、リスフィルムを介してマスク露光(面露光)後、非画像部を溶解除去することにより所望の印刷版を得ていた。

10 【0003】 近年、画像情報をコンピュータを用いて電子的に処理、蓄積、出力する、デジタル化技術が広く普及し、それに対応した新しい画像出力方式が種々実用されるようになってきた。その結果レーザ光のような指向性の高い光をデジタル化された画像情報に従って走査し、リスフィルムを介すことなく、直接印刷版を製造するコンピュータトゥプレート(CTP)技術が望まれ、これに適応した印刷版原版を得ることが重要な技術課題となっている。

【0004】 このような走査露光可能な平版印刷版を得る方式の一つとして、従来より、親水性支持体上に設けるインク受容性の感光性樹脂層(以下、感光層という)として、感光スピードに優れた光重合系組成物を用いた構成が提案され、既に上市されている。こうした構成の原版は、現像処理が簡便であり、さらに解像度、着墨性、耐刷性、汚れ性に優れるといった望ましい刷版、印刷性能を有する。

【0005】 上記光重合性組成物は基本的にはエチレン性不飽和化合物、光重合開始系、バインダー樹脂からなり、画像形成は、光開始系が光吸収し、活性ラジカルを生成、エチレン性不飽和化合物の付加重合を引き起こし、感光層の不溶化を生じるものである。従来の、走査露光可能な光重合性組成物に関する提案の大部分は、感光性に優れた光開始系の使用を示したものであり、例えば、Bruce M. Monroeら著、Chemical Revue, 93, 435(1993)、やR.S. Davidson著、Journal of Photochemistry and biology A: Chemistry, 73, 81(1993)に多く記載されている。

【0006】 これらの開始系からなる光重合性組成物と光源としてArレーザー(488nm)やFD-YAGレーザー(532nm)のような長波長の可視光源を用いた、従来のCTPシステムに関しては、製版工程の生産性を上げるために、さらに高速で書き込むことが望まれているが、光源の出力が十分高くないことや感材の感度が十分高くないためにその目的は達成されていない。

【0007】 一方、近年、例えば、InGaN系の材料を用い、350nmから450nm域で連続発振可能な半導体レーザーが実用段階となっている。これらの短波光源を用いた走査露光システムは、半導体レーザーが構造上、安価に製造できるため、十分な出力を有しながら、経済的なシステムを構築できるといった長所を有する。

さらに、従来のFD-YAGやArレーザを使用するシステムに比較して、より明るいセーフライト下での作業が可能な感光域が短波な感材が使用できる。

【0008】しかしながら、350nmから450nmの短波長域で走査露光に十分な感度を有する光開始系は現在までに知られていない。

【0009】さらに、例えば、J.P.Faussier "Photoinitiated Polymerization-Theory and Applications" :Rapra Review vol.9, Report, Rapra Technology(1998)やM.Tsunooka et al., Prog.Polym.Sci., 21, 1(1996)に記載されるように、感度の高い光開始系を得ることは、広く、イメージング分野において、なお切望される技術である。増感色素と活性剤とからなる光開始系は、活性剤の選択により、上記活性ラジカルの他、酸、塩基を発生することができ、例えば、光造形、ホログラフィー、カラーハードコピーといった画像形成や、フォトレジスト等の電子材料製造分野、インクや塗料、接着剤等の光硬化樹脂材料用途に利用される。これらの産業分野において、活性剤の分解を効率良く引き起こすために、光吸収性、増感能に優れた増感色素を見いだすことが本産業分野において、望まれている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、作業性、経済性に優れた、CTPシステムに適合した走査露光用平版印刷版を得るためにものであって、安価な短波半導体レーザの発振波長に対し高感度な平版印刷版原版に適した、広く350nmから450nmの波長に対し高感度な新規な光開始系を用いた感光性組成物を提供することである。また、これに用いることができる新規化合物を提供することである。

【0011】

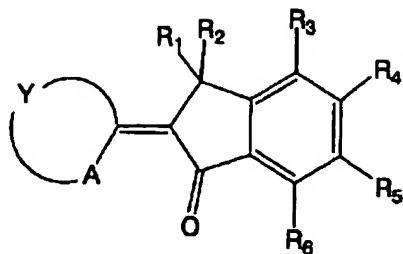
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、特定の構造を有する増感色素と活性剤とからなる新規な光開始系が、特に高い感光性を与えることを見いだしたものである。具体的には、(i)式(1)で表される増感色素と、(ii)式

(1)で表される増感色素の光吸収により生じる電子励起状態との相互作用により化学変化を起こし、ラジカル、酸および塩基のうちの少なくともいずれか1種を生成する活性剤化合物からなる光開始系が非常に高い感光性を有し、特に350nmから450nm付近において高感度であることを見いだしたものである。

【0012】

【化3】

式(1)



10 【0013】【式(1)中、AはS原子またはNR₇を表し、Yは隣接するAおよび炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子団を表し、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅およびR₆はそれぞれ独立に1価の非金属原子団の基を表し、R₇はアルキル基またはアリール基を表す。】

そして、上記開始系は、さらに(iii)ラジカル、酸および塩基のうちの少なくともいずれか1種によって反応し、その物理的または化学的特性が変化して保持される化合物と組み合わせることで、優れた感光性組成物を与える。

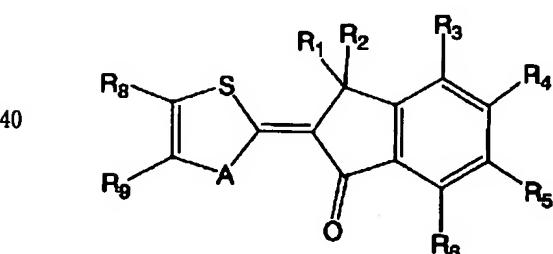
20 【0014】さらに、(iii)のラジカル、酸および塩基のうちの少なくともいずれか1種によって反応しその物理的または化学的特性が変化して保持される化合物が、エチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物である感光性組成物を使用することで、短波半導体レーザによる走査露光に十分な感度を有し、明るいセーフライト下でも取り扱い可能で、かつ優れた印刷性を示す平版印刷版原版が得られることを見いだしたものである。

【0015】また、本発明の効果を得る上で(i)の式(1)で表される増感色素は式(2)で表される1,3-ジヒドロ-1-オキソ-2H-インデン誘導体化合物であることが好ましく、この化合物は新規化合物である。

【0016】

【化4】

式(2)



40 【0017】【式(2)中、AはS原子またはNR₇を表し、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇およびR₈はそれぞれ独立に1価の非金属原子団の基を表し、R₇はアルキル基またはアリール基を表し、R₈とR₉とは互いに結合して5から8員の環を形成しても良い。】

50 【0018】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態について詳細に説明する。

「A. 光開始系」本発明の光開始系は(i)特定構造を有する、1, 3-ジヒドロ-1-オキソ-2H-インデン誘導体増感色素と、(ii)増感色素の光吸収により生じる電子励起状態との相互作用により化学変化を起こし、ラジカル、酸および塩基のうちの少なくともいずれか1種を生成する活性剤化合物とからなる。

【0019】本発明の増感色素(i)の特徴の1つは、350 nmから450 nm域に特に優れた吸収特性を有することにある。さらに(i)は、種々の活性剤の分解を効率良く引き起こし、非常に高い感光性を示す。一般に、増感色素／活性剤からなる光開始系の増感機構は①増感色素の電子励起状態から活性剤への電子移動反応に基づく、活性剤の還元的分解、②活性剤から増感色素の電子励起状態への電子移動に基づく、活性剤の酸化的分解、③増感色素の電子励起状態から活性剤へのエネルギー移動に基づく、活性剤の電子励起状態からの分解、といった経路が知られるが、本発明の増感色素は、これら何れのタイプの増感反応をも優れた効率で引き起こすことがわかった。

【0020】本発明者らは、高感度を得るために増感色素が、1, 3-ジヒドロー-1-オキソ-2H-インデン-2-イル部分構造を有することが非常に重要であることを見いたしたが、その作用機構は明らかではない。本発明の増感色素は高強度の発光（ケイ光および／またはリン光）スペクトルを示す。このことから、一つの可能性として、上記部分構造を有する本発明の増感色素は励起状態の寿命が比較的長いため、活性剤との反応の効率化に作用していることが考えられる。その他の可能性として、1, 3-ジヒドロー-1-オキソ-2H-インデン-2-イル部分構造が、増感反応初期過程（電子移動等）の効率化や、さらに、活性剤分解にいたる後続反応の効率化に寄与している可能性もある。

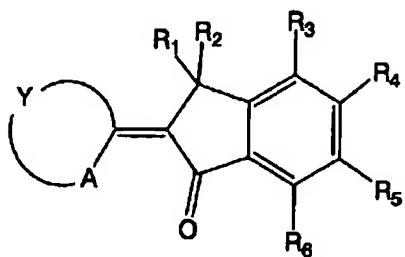
【0 0 2 1】 (A 1) 增感色素

本発明に用いられる増感色素は下記式（1）で表されるものである。

[0022]

〔化5〕

式(1)



【0023】式(1)中、AはS原子またはNR₂を表し、Yは隣接するAおよび炭素原子と共同して色素の塩基部を構成する。

基性核を形成する非金属原子団を表し、R₁からR_nはそれぞれ独立に1価の非金属原子団の基を表し、R₀は置換もしくは無置換のアルキル基またはアリール基を表す。

【0024】式(1)について詳しく説明する。AはS原子または、NR₂を表し、R₂は置換もしくは無置換のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基を表し、Yは隣接するA、および隣接炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子団を表す。

10 【0025】R₇の好ましい例について具体的に述べる。好ましいアルキル基の例としては、炭素原子数が1から20までの直鎖状、分岐状、および環状のアルキル基を挙げることができ、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、イソブロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソベンチル基、ネオベンチル基、1-メチルブチル基

【0026】置換アルキル基の置換基としては、水素を除く1価の非金属原子団の基が用いられ、好ましい例としては、ハロゲン原子 ($-F$ 、 $-Br$ 、 $-Cl$ 、 $-I$)

30 I) 、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカブト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、N-アルキルアミノ基、N, N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N, N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、N, N-ジアリールカルバモイルオキシ基、N-アルキル-N-アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスル

リール-N-アリールウレイド基、N'、N'-ジアリール-N-アルキルウレイド基、N'、N'-ジアリール-N-アリールウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N'-アリール-N-アリールウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリーロキシカルボニルアミノ基、N-アルキルカルバモイル基、N、N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基(-SO₃H)およびその共役塩基基(以下、スルホナト基と称す)、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、N-アルキルスルフニナモイル基、N、N-ジアルキルスルフニナモイル基、N-アリールスルフニナモイル基、N、N-ジアリールスルフニナモイル基、N-アルキル-N-アリールスルフニナモイル基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N-アルキルスルフアモイル基、N、N-ジアルキルスルフアモイル基、N-アリールスルフアモイル基、ホスフォノ基(-PO₃H₂)およびその共役塩基基(以下、ホスフォナト基と称す)、ジアルキルホスフォノ基(-PO₃(alkyl)₂)、ジアリールホスフォノ基(-PO₃(aryl)₂)、アルキルアリールホスフォノ基(-PO₃(alkyl)(aryl))、モノアルキルホスフォノ基(-PO₃H(alkyl))およびその共役塩基基(以後、アルキルホスフォナト基と称す)、モノアリールホスフォノ基(-PO₃H(aryl))およびその共役塩基基(以後、アリールホスフォナト基と称す)、ホスフォノオキシ基(-OP₂H₂)およびその共役塩基基(以後、ホスフォナトオキシ基と称す)、ジアルキルホスフォノオキシ基(-OP₂O₃(alkyl)₂)、ジアリールホスフォノオキシ基(-OP₂O₃(aryl)₂)、アルキルアリールホスフォノオキシ基(-OP₂O₃(alkyl)(aryl))、モノアルキルホスフォノオキシ基(-OP₂O₃H(alkyl))およびその共役塩基基(以後、アルキルホスフォナトオキシ基と称す)、モノアリールホスフォノオキシ基(-OP₂O₃H(aryl))およびその共役塩基基(以後、アリールホスフォナトオキシ基と称す)、シアノ基、ニトロ基、アリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、アルキニル基、シリル基が挙げられる。

【0027】これらの置換基における、アルキル基の具

体例としては、前述のアルキル基が挙げられ、さらに置換基を有していてもよく、アリール基の具体例としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基、ベンゾイロキシフェニル基、メチルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、メチルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシフェニルカルボニル基、フェノキシカルボニルフェニル基、N-フェニルカルバモイルフェニル基、フェニル基、シアノフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基等を挙げることができる。

【0028】ヘテロアリール基としては、窒素、酸素、硫黄原子の少なくとも一つを含有する単環、または多環芳香族環から誘導される基が用いられ、特に好ましいへ

20 テロアリール基中のヘテロアリール環の例としては、例えば、チオフェン、チアスレン、フラン、ビラン、イソベンゾフラン、クロメン、キサンテン、フェノキサジン、ピロール、ピラゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、インドリジン、イソインドリジン、インドイール、インダゾール、プリン、キノリジン、イソキノリン、フタラジン、ナフチリジン、キナゾリン、シノリン、ブテリジン、カルバゾール、カルボリン、フェナンスリン、アクリジン、ペリミジン、フェナンスロリン、フタラジン、フェナルザジン、フェノキサジン、フラサン、フェノキサジンや等が挙げられ、これらは、さらにベンゾ縮環としても良く、また置換基を有していても良い。

【0029】また、アルケニル基の例としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、シンナミル基、2-クロロ-1-エテニル基、等が挙げられ、アルキニル基の例としては、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基等が挙げられる。アシル基 (G_1CO-) における G_1 としては、水素、ならびに上記のアルキル基、アリール基を挙

40 ができる。これら置換基の内、更により好ましいものとしてはハロゲン原子 ($-F$ 、 $-Br$ 、 $-Cl$ 、 $-I$)、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、N-アルキルアミノ基、N、N-ジアルキルアミノ基、アシルオキシ基、N-アルキルカルバモイルオキシ基、N-アリールカルバモイルオキシ基、アシルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、N、N-ジアルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモ

イル基、スルホ基、スルホナト基、スルファモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N, N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、ホスフォノ基、ホスフォナト基、ジアルキルホスフォノ基、ジアリールホスフォノ基、モノアルキルホスフォノ基、アルキルホスフォナト基、モノアリールホスフォノ基、アリールホスフォナト基、ホスフォノオキシ基、ホスフォナトオキシ基、アリール基、アルケニル基、アルキリデン基（メチレン基等）が舉げられる。

【0030】一方、置換アルキル基におけるアルキレン基としては前述の炭素数1から20までのアルキル基上の水素原子のいずれか1つを除し、2価の有機残基としたものを挙げることができ、好ましくは炭素原子数1から12までの直鎖状、炭素原子数3から12までの分岐状ならびに炭素原子数5から10までの環状のアルキレン基を挙げができる。

【0031】上記置換基とアルキレン基を組み合わせることにより得られるR₁として好ましい置換アルキル基の、具体例としては、クロロメチル基、プロモメチル基、2-クロロエチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、メトキシエトキシエチル基、アリルオキシメチル基、フェノキシメチル基、メチルチオメチル基、トリルチオメチル基、エチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、モルホリノプロピル基、アセチルオキシメチル基、ベンゾイルオキシメチル基、N-シクロヘキシルカルバモイルオキシエチル基、N-フェニルカルバモイルオキシエチル基、アセチルアミノエチル基、N-メチルベンゾイルアミノプロピル基、2-オキソエチル基、2-オキソプロピル基、カルボキシプロピル基、メトキシカルボニルエチル基、アリルオキシカルボニルブチル基、クロロフェノキシカルボニルメチル基、カルバモイルメチル基、N-メチルカルバモイルエチル基、N、N-ジプロピルカルバモイルメチル基、N-(メトキシフェニル)カルバモイルエチル基、N-メチル-N-(スルホフェニル)カルバモイルメチル基、スルホブチル基、スルホナトプロピル基、スルホナトブチル基、スルファモイルブチル基、N-エチルスルファモイルメチル基、N、N-ジプロピルスルファモイルブロピル基、N-トリルスルファモイルプロピル基、N-メチル-N-(ホスフォノフェニル)スルファモイルオクチル基、ホスフォノブチル基、ホスフォナトヘキシル基、ジエチルホスフォノブチル基、ジフェニルホスフォノプロピル基、メチルホスフォノブチル基、メチルホスフォナトブチル基、トリルホスフォノヘキシル基、トリルホスフォナトヘキシル基、ホスフォノオキシプロピル基、ホスフォナトオキシブチル基、ベンジル基、フェニル基、 α -メチルベンジル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、p-メチルベンジル基、シンナミル基、アリル基、1-プロペニルメチル基、2-ブテニル基、

2-メチルアリル基、2-メチルプロペニルメチル基、
2-プロピニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、
等を挙げることができる。

【032】R₁として好ましいアリール基の具体例としては、1個から3個のベンゼン環が縮合環を形成したもの、ベンゼン環と5員不飽和環が縮合環を形成したものを挙げることができ、具体例としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、インデニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、を挙げることができ、これらのなかでは、フェニル基、ナフチル基がより好ましい。

ニル基、3-ブチニルフェニル基、等を挙げることができる。

【0034】次に、式(1)におけるYについて説明する。Yは上述のAおよび隣接炭素原子と共同して、複素環を形成するのに必要な非金属原子団を表す。このような複素環としては縮合環を有していてもよい5、6、7員の含窒素、あるいは含硫黄複素環が挙げられ、好ましくは5、6員の複素環がよい。

【0035】含窒素複素環の例としては例えば、L.G.Brooker et al., J.Am.Chem.Soc., 73, 5326-5358(1951)および参考文献に記載されるメロシアニン色素類における塩基性核を構成するものとして知られるものをいずれも好適に用いることができる。具体例としては、チアゾール類(例えば、チアゾール、4-メチルチアゾール、4-フェニルチアゾール、5-メチルチアゾール、5-フェニルチアゾール、4, 5-ジメチルチアゾール、4, 5-ジフェニルチアゾール、4, 5-ジ(p-メトキシフェニルチアゾール)、4-(2-チエニル)チアゾール、4, 5-ジ(2-フリル)チアゾール等)、ベンゾチアゾール類(例えば、ベンゾチアゾール、4-クロロベンゾチアゾール、5-クロロベンゾチアゾール、6-クロロベンゾチアゾール、7-クロロベンゾチアゾール、4-メチルベンゾチアゾール、5-メチルベンゾチアゾール、6-メチルベンゾチアゾール、5-プロモベンゾチアゾール、4-フェニルベンゾチアゾール、4-メトキシベンゾチアゾール、5-メトキシベンゾチアゾール、6-ヨードベンゾチアゾール、6-ヨードベンゾチアゾール、4-エトキシベンゾチアゾール、5-エトキシベンゾチアゾール、6-メトキシベンゾチアゾール、5-ヒドロキシベンゾチアゾール、6-ヒドロキシベンゾチアゾール、6-ジメチルアミノベンゾチアゾール、5-エトキシカルボニルベンゾチアゾール等)、ナフトチアゾール類(例えば、ナフト[1, 2]チアゾール、ナフト[2, 1]チアゾール、5-メトキシナフト[2, 1]チアゾール、5-エトキシナフト[2, 1]チアゾール、8-メトキシナフト[1, 2]チアゾール、7-メトキシナフト[1, 2]チアゾール等)、チアナフテノ-7', 6', 4, 5-チアゾール類(例えば、4'-メトキシチアナフテノ-7', 6', 4, 5-チアゾール等)、オキサゾール類(例えば、4-メチルオキサゾール、5-メチルオキサゾール、4-フェニルオキサゾール、4, 5-ジフェニルオキサゾール、4-エチルオキサゾール、4, 5-ジメチルオキサゾール、5-フェニルオキサゾール等)、ベンゾオキサゾール類(ベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、5-メチルベンゾオキサゾール、5-フェニルベンゾオキサゾール、6-メチルベンゾオキサゾール、5, 6-ジメチ

ルベンゾオキサゾール、4, 6-ジメチルベンゾオキサゾール、6-メトキシベンゾオキサゾール、5-メトキシベンゾオキサゾール、4-エトキシベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、6-メトキシベンゾオキサゾール、5-ヒドロキシベンゾオキサゾール、6-ヒドロキシベンゾオキサゾール等)、ナフトオキサゾール類(例えば、ナフト[1, 2]オキサゾール、ナフト[2, 1]オキサゾール等)、セレナゾール類(例えば、4-メチルセレナゾール、4-フェニルセレナゾール、等)、ベンゾセレナゾール類(例えば、ベンゾセレナゾール、5-クロロベンゾセレナゾール、5-メトキシベンゾセレナゾール、5-ヒドロキシベンゾセレナゾール、テトラヒドロベンゾセレナゾール等)、ナフトセレナゾール類(例えば、ナフト[1, 2]セレナゾール、ナフト[2, 1]セレナゾール等)、チアゾリン類(例えば、チアゾリン、4-メチルチアゾリン、4, 5-ジメチルチアゾリン、4-フェニルチアゾリン、4, 5-ジ(2-フリル)チアゾリン、4, 5-ジフェニルチアゾリン、4, 5-ジ(p-メトキシフェニル)チアゾリン等)、2-キノリン類(例えば、キノリン、3-メチルキノリン、5-メチルキノリン、7-メチルキノリン、8-メチルキノリン、6-クロロキノリン、8-クロロキノリン、6-メトキシキノリン、6-エトキシキノリン、6-ヒドロキシキノリン、8-ヒドロキシキノリン等)、4-キノリン類(例えば、キノリン、6-メトキシキノリン、7-メチルキノリン、8-メチルキノリン等)、1-イソキノリン類(例えば、イソキノリン、3, 4-ジヒドロイソキノリン等)、3-イソキノリン類(例えば、イソキノリン等)、ベンズイミダゾール類(例えば、1, 3-ジメチルベンズイミダゾール、1, 3-ジエチルベンズイミダゾール、1-エチル-3-フェニルベンズイミダゾール等)、3, 3-ジアルキルインドレニン類(例えば、3, 3-ジメチルインドレニン、3, 3, 5-トリメチルインドレニン、3, 3, 7-トリメチルインドレニン等)、2-ビリジン類(例えば、ビリジン、5-メチルビリジン等)、4-ビリジン(例えば、ビリジン等)等を挙げることができる。また、これらの環の置換基同士が結合して環を形成していくてもよい。

【0036】また、含硫黄複素環の例としては、例えば、特開平3-296759号記載の色素類におけるジチオール部分構造を挙げることができる。

【0037】具体例としては、ベンゾジチオール類(例えば、ベンゾジチオール、5-ヒドロキシベンゾジチオール、5-メチルベンゾジチオール等)、ナフトジチオール類(例えば、ナフト[1, 2]ジチオール、ナフト[2, 1]ジチオール等)、ジチオール類(例えば、4, 5-ジメチルジチオール類、4-フェニルジチオール類、4-メトキシカルボニルジチオール類、4, 5-ジメトキシカルボニルジチオール類、4, 5-ジエ

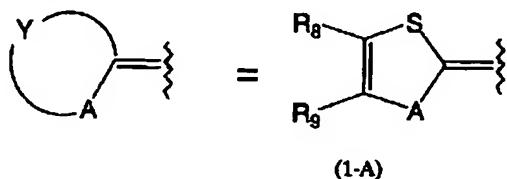
トキシカルボニルジチオール類、4, 5-ジトリフルオロメチルジチオール、4, 5-ジシアノジチオール、4-メトキシカルボニルメチルジチオール、4-カルボキシメチルジチオール、等)等を挙げることができる。

【0038】以上に述べた式(1)における、Yが上述のAおよび隣接する炭素原子と共同して、形成する含窒素あるいは硫黄複素環の例の内、下記部分構造式(1-A)で表される構造を有する色素は、高い増感能を有する上、保存安定性にも非常に優れた、光重合性組成物を与えるため、特に好ましい。式(1)において、部分構造式(1-A)で表される構造を有する色素は新規化合物である。

【0039】

【化6】

(部分構造式)



【0040】式(1-A)中、Aは式(1)と同義であり、R₈、R₉はそれぞれ独立に、1価の非金属原子団の基を表し、R₈、R₉は互いに結合して5から8員の環を形成しても良い。

【0041】特に好ましいR₈、R₉は、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロアリール基である。これらの置換基のより具体的な例は先述のR₇の例として挙げたものを用いることができる。特に好ましいR₈、R₉はそれぞれ独立に、炭素数1から6の分岐しても良いアルキル基、置換基を有していても良いフェニル基、置換基を有しても良いフリル基、チエニル基、アルコキシカルボニル基である。さらに、R₈、R₉が互いに結合して5、6、もしくは7員環を形成する場合特に好ましいのは、ベンゼン環、ナフタレン環を形成するものや、トリメチレン(-CH₂)₃-、テトラメチレン(-CH₂)₄-を構成するものである。

【0042】次に、式(1)におけるR₁～R₆について詳しく述べる。R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆としては、それぞれ独立して1価の非金属原子団の基が使用できるが、より好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルケニル基、置換アルケニル基、ヒドロキシリ基、置換オキシ基、メルカブト基、置換チオ基、アミノ基、置換アミノ基、置換カルボニル基、スルホ基、スルホナト基、置換スルフィニル基、置換スルホニル基、ホスフォノ基、置換ホスフォノ基、ホスフォナト基、置換ホスフォナト基、シアノ基、ニトロ基、シリル基のいずれかであるものを挙げることができる。これらの置換基

の好ましい例としては、前述のR₇の例として挙げたものがいずれも好適に使用できる。

【0043】また、R₁とR₂は互いに結合して脂肪族環を形成し、これらが結合する炭素原子を含む環と、スピロ環をなしても良い。好ましい脂肪族環としては、3員環、5員環、6員環、7員環および8員環の脂肪族環を挙げることができ、より好ましくは、3員環、5員環、6員環の脂肪族環を挙げることができる。これらは更に、これらを構成する炭素原子上に置換基を有していても良く

10 (置換基の例としては、先にR₇の例として挙げた置換アルキル基における置換基の例を挙げることができる)、また、環構成炭素の一部が、ヘテロ原子(酸素原子、硫黄原子、窒素原子等)で置換されていても良い。これらの好ましい具体例としては、シクロプロパン環、シクロヘキサン環、シクロヘキサヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタノン環、シクロ-1,3-ジオキサヘキサヘキサン環、シクロヘキセン環、シクロヘプテン環、シクロオクテン環、シクロ-1,3-ジオキサヘキサヘキセン環、シクロ-1,3-ジオキサヘキセン環、をなすもの等が挙げられる。

【0044】また、R₃とR₄、R₄とR₅、R₅とR₆が互いに結合して脂肪族または芳香族環を形成しているものも好適に使用できる。このような脂肪族環の例としては、5員環、6員環、7員環および8員環の脂肪族環を挙げることができ、より好ましくは、5員環、6員環の脂肪族環を挙げることができる。これらは更に、これらを構成する炭素原子上に置換基を有していても良く(置換基の例としては、先にR₇の例として挙げた置換アルキル基における置換基の例を挙げることができる)、また、環構成炭素の一部が、ヘテロ原子(酸素原子、硫黄原子、窒素原子等)で置換されていても良い。これらの好ましい具体例としては、(B)式中の、これらが結合する炭素原子を含むベンゼン環と協同して、ベンゾシクロヘキサン環、ベンゾシクロヘキセン環、ベンゾシクロヘプテン環、ベンゾシクロオクタノン環、1,3-ベンゾシクロヘキサジエン環、1,3-ジヒドロ-1,3-ジオキサイクルデセン環、ジュロリジン環をなすもの等が挙げられる。

また、芳香族環を形成する例としては、これらが結合する炭素原子を含むベンゼン環と協同して、ナフタレン、40 アントラセン環をなすものを挙げることができ、より好ましくはナフタレン環をなすものが挙げられる。これらを構成する炭素原子上に置換基を有していても良い(置換基の例としては、先にR₇の例として挙げた置換アルキル基上の置換基を挙げることができる)。

【0045】これらの内、さらにより好ましいR₁、R₂としては水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、置換カルボニル基、トリアルキルシリル基が挙げられ、R₃～R₆としては、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、ヒドロキシリ

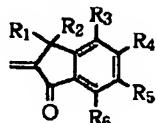
基、置換オキシ基、メルカブト基、置換チオ基、アミノ基、置換アミノ基、置換カルボニル基、がより好ましい。

【0047】 *造(B)の例を具体的に示す。

【化7】

【0046】以下に、好ましいR₁～R₆を有する部分構造*

部分構造(B)



	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
(b-1)	-H	-H	-H	-H	-H	-H
(b-2)	-CH ₃	-H	-H	-H	-H	-H
(b-3)	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	-H	-H
(b-4)	-Ph	-H	-H	-H	-H	-H
(b-5)	-Ph	-H	-H	-H	-OCH ₃	-H
(b-6)	-Ph	-H	-H	-OCH ₃	-OCH ₃	-H
(b-7)	-Ph	-H	-H	-OCH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃
(b-8)	-Ph	-H	-OCH ₃	-H	-H	-OCH ₃
(b-9)	-Ph	-H	-CH ₃	-H	-H	-CH ₃
(b-10)		-H	-H	-H	-H	-H
(b-11)		-H	-H	-H	-H	-H
(b-12)		-H	-H	-H	-H	-H
(b-13)		-H	-H	-H	-H	-H
(b-14)		-H	-H	-H	-H	-H
(b-15)		-H	-H	-H	-H	-H
(b-16)	-Cl	-Cl	-H	-H	-H	-H
(b-17)	-C(CH ₃) ₃	-H	-H	-H	-H	-H
(b-18)	-CH(CH ₃) ₂	-H	-CH ₃	-H	-H	-H
(b-19)	-Si(CH ₃) ₃	-H	-CH ₃	-H	-H	-H
(b-20)	-Si(CH ₃) ₃	-H	-H	-CH ₃	-H	-H
(b-21)	-Si(CH ₃) ₃	-H	-H	-H	-CH ₃	-H
(b-22)	-Si(CH ₃) ₃	-H	-H	-H	-H	-CH ₃

【0048】

【化8】

17

18

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
(b-23)	-CH ₃	-H	-H	-H	-CH ₃	-H
(b-24)	-H	-H	-H	-H	-C(CH ₃) ₃	-H
(b-25)	-H	-H	-CH ₃	-H	-CH(CH ₃) ₂	-H
(b-26)	-H	-H	-CH(CH ₃) ₂	-H	-H	-CH ₃
(b-27)	-CH ₃	-CH ₃	-H	-C ₂ H ₅	-H	-H
(b-28)	-CH ₂ Ph	-H	-H	-CH ₃	-H	-H
(b-29)	-H	-H	-H	-CH ₃	-CH ₃	-H
(b-30)	-H	-H	-CH ₃	-H	-H	-CH ₃
(b-31)	-Ph	-CH ₃	-H	-H	-H	-H
(b-32)	-CH ₃	-CH ₃	-H	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃
(b-33)	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	-CH ₃
(b-34)	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	-CH ₃
(b-35)	-H	-H	-H	-CH ₃	-H	-CH ₃
(b-36)	-H	-H	-CH ₃	-H	-H	-CH(CH ₃) ₂
(b-37)	-H	-H	-Cl	-H	-H	-H
(b-38)	-H	-H	-H	-Cl	-H	-H
(b-39)	-H	-H	-H	-H	-Cl	-H
(b-40)	-CH ₃	-H	-H	-Cl	-H	-H
(b-41)	-H	-H	-Cl	-H	-H	-CH ₃
(b-42)	-H	-H	-CH ₃	-H	-H	-Cl
(b-43)	-H	-H	-Br	-H	-H	-H
(b-44)	-H	-H	-H	-Br	-H	-H
(b-45)	-H	-H	-H	-H	-I	-H
(b-46)	-H	-H	-CH(CH ₃) ₂	-H	-H	-Br
(b-47)	-H	-H	-Br	-H	-H	-CH(CH ₃) ₂
(b-48)	-H	-H	-CH ₃	-H	-H	-Br
(b-49)	-H	-H	-Br	-H	-H	-CH ₃
(b-50)	-H	-H	-OH	-H	-H	-H
(b-51)	-H	-H	-H	-OH	-H	-H
(b-52)	-H	-H	-OC ₂ H ₅	-H	-H	-H
(b-53)	-H	-H	-H	-OCH ₃	-H	-H
(b-54)	-H	-H	-H	-H	-OCH ₃	-H

[0049]

【化9】

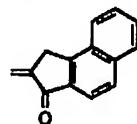
19

20

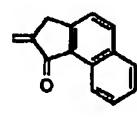
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
(b-55)	-H	-H	-OCH ₃	-OCH ₃	-H	-H
(b-56)	-H	-H	-H	-OCH ₃	-OCH ₃	-H
(b-57)	-H	-H	-H	-OCH ₃	-H	-OCH ₃
(b-58)	-H	-H	-OCH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃	-H
(b-59)	-H	-H	-H	-OCH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃
(b-60)	-H	-H	-OH	-H	-H	-OH
(b-61)	-H	-H	-H	-N(CH ₃) ₂	-H	-H
(b-62)	-H	-H	-H	-SCH ₃	-H	-H
(b-63)	-H	-H	-H	-OC ₂ H ₄ CO ₂ H	-H	-H
(b-64)	-H	-H	-H	-OC ₂ H ₄ CO ₂ CH ₃	-H	-H
(b-65)	-H	-H	-H	-H	-CO ₂ H	-H
(b-66)	-H	-H	-H	-H	-CO ₂ C ₂ H ₅	-H
(b-67)	-H	-H	-H	-Ph	-H	-H
(b-68)	-H	-H	-NO ₂	-H	-H	-H
(b-69)	-CH ₃	-CH ₃	-H	-H	-NO ₂	-H
(b-70)	-CO ₂ H	-H	-H	-H	-H	-H
(b-71)	-CH ₂ CO ₂ H	-H	-H	-H	-H	-H
(b-72)	-CO ₂ C ₂ H ₅	-H	-H	-H	-H	-H
(b-73)	-Si(CH ₃) ₃	-H	-H	-H	-H	-H
(b-74)	-SCH ₃	-H	-H	-H	-H	-H
(b-75)	-H	-H	-H	-H	-H	-OCH ₃
(b-76)	-H	-H	-H	-CCl ₃	-H	-H
(b-77)	-OCH ₂ CH=CH ₂	-H	-H	-H	-H	-H
(b-78)	-C ₄ H ₉	-H	-H	-H	-H	-H
(b-79)	-H	-H	-H	-OCH ₂ CH=CH ₂	-H	-H
(b-80)	-H	-H	-H	-NHCH ₂ (CO ₂ H)	-H	-H
(b-81)	-H	-H	-H	-PO ₃ H	-H	-H
			*	*	【化10】	

【0050】

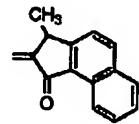
(b-82)



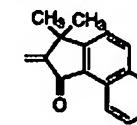
(b-83)



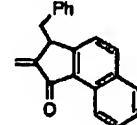
(b-84)



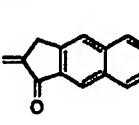
(b-85)



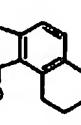
(b-86)



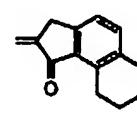
(b-87)



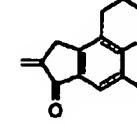
(b-88)



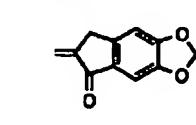
(b-89)



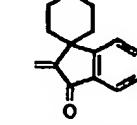
(b-90)



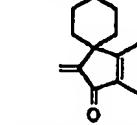
(b-91)



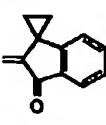
(b-92)



(b-93)



(b-94)

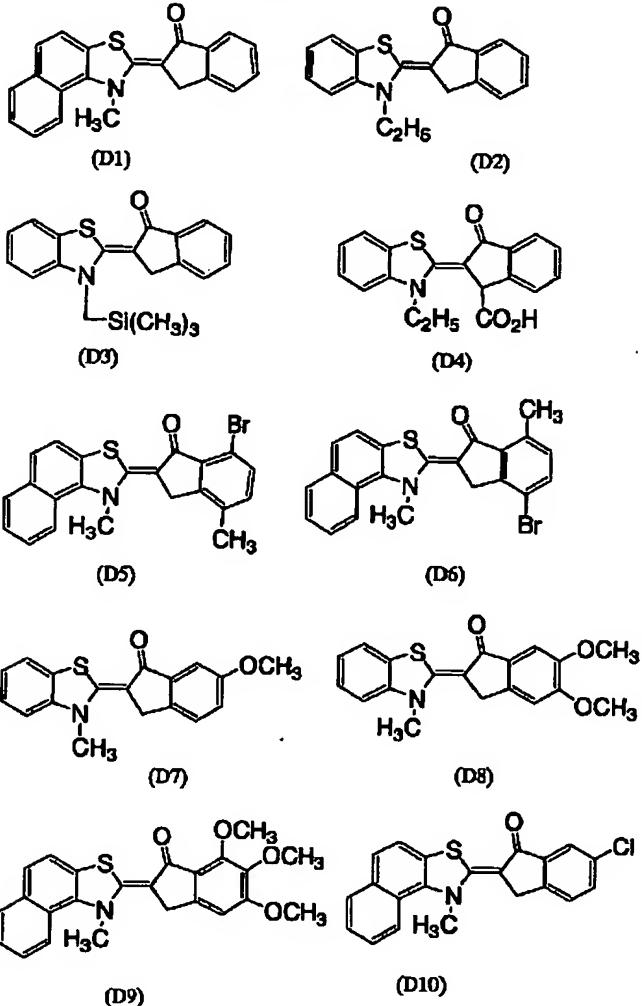


【0051】式(1)で表される化合物は、先述のAおよびYが隣接炭素原子と共同して形成する塩基性核と、

部分構造式 (B) で表される 1, 3-ジヒドロ-1-オキソ-2H-インデニリデン骨格とを順次組み合わせることで構成できる。以下に式 (1) で表される化合物の好ましい具体例 (D1) から (D52) を示すが、本発*
*明はこれに限定されるものではない。

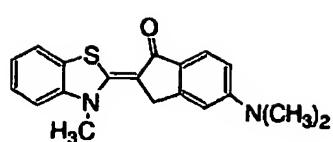
【0052】

【化11】

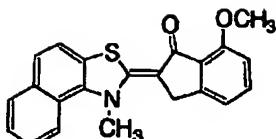


【0053】

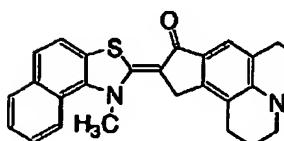
【化12】



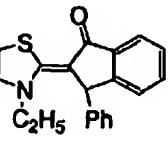
(D11)



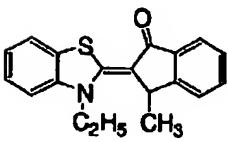
(D12)



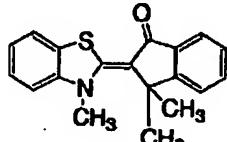
(D13)



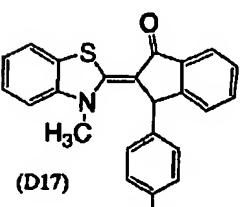
(D14)



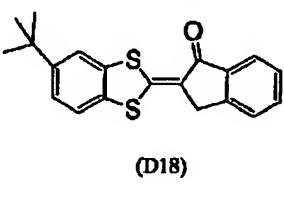
(D15)



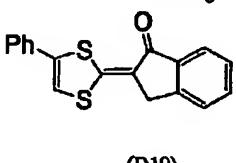
(D16)



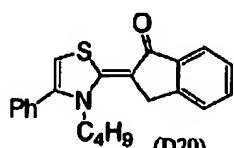
(D17)



(D18)



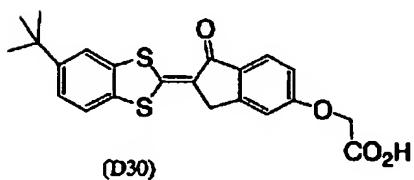
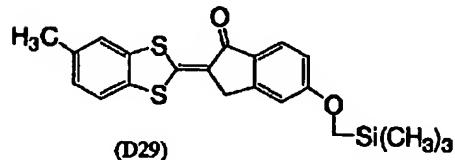
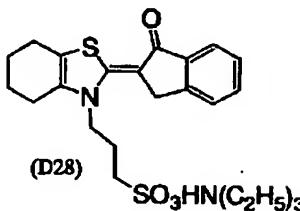
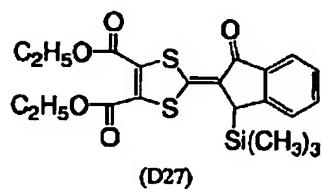
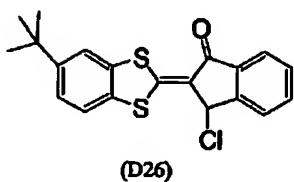
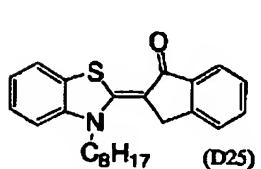
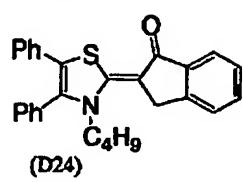
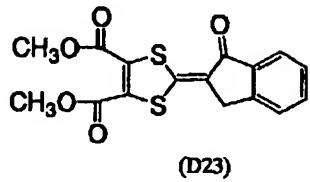
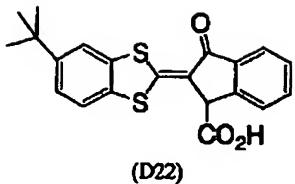
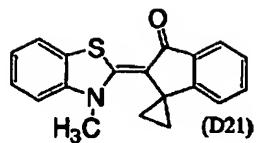
(D19)



(D20)

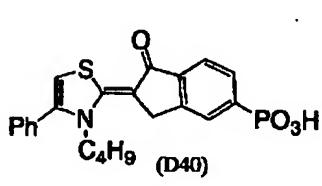
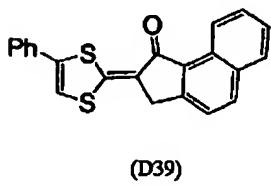
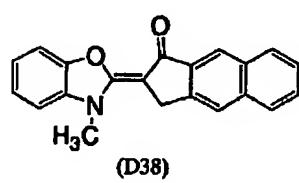
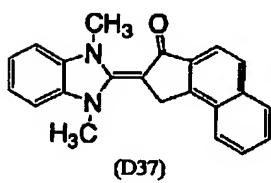
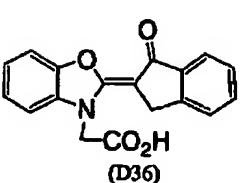
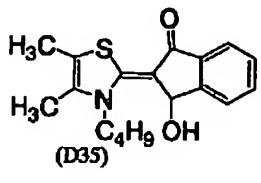
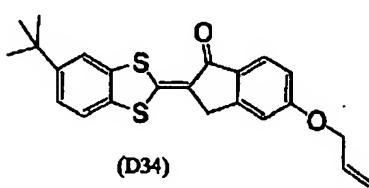
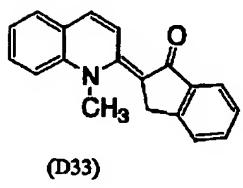
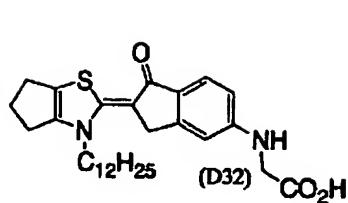
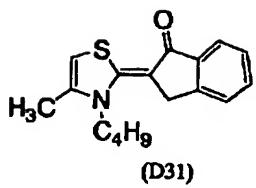
【0054】

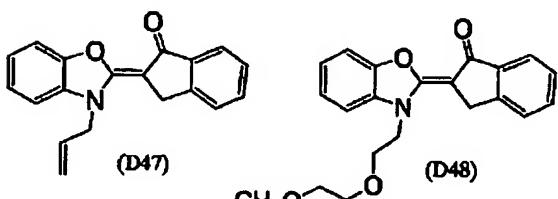
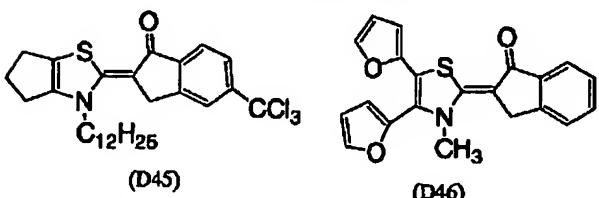
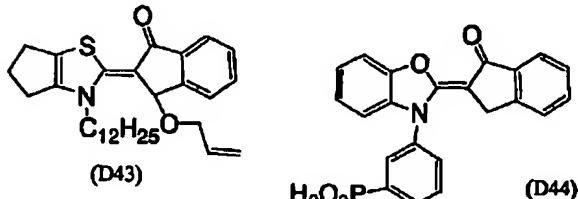
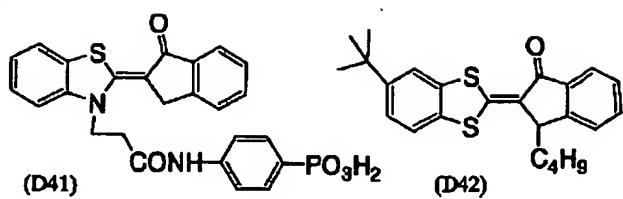
【化13】



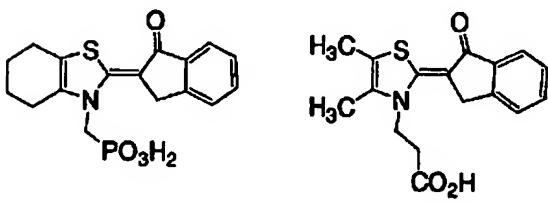
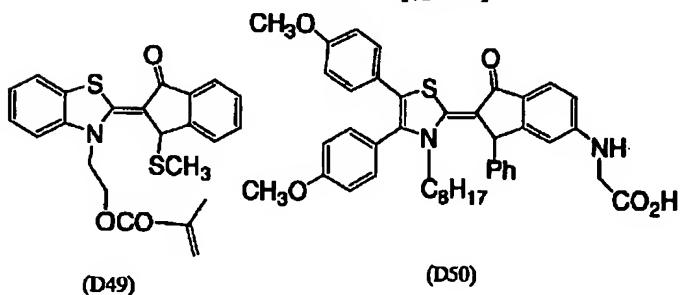
【0055】

【化14】





[0057]



【0058】本発明の式(1)で表される増感色素は、F. M. ヘイマーら著、「ザ・シアニン・ダイス・アンド・リレイテッド・コンパウンズ」(F.M.Hamer et al., "The Cyanine Dyes and Related Compounds") 第511～611頁(1964年)に記載された方法、KAI ARNE JENSEN およびLARS HENRIKSENらがACTA CHEMICA SCANDINAVICA 22巻1107～1128頁(1968年)に記載した方法など

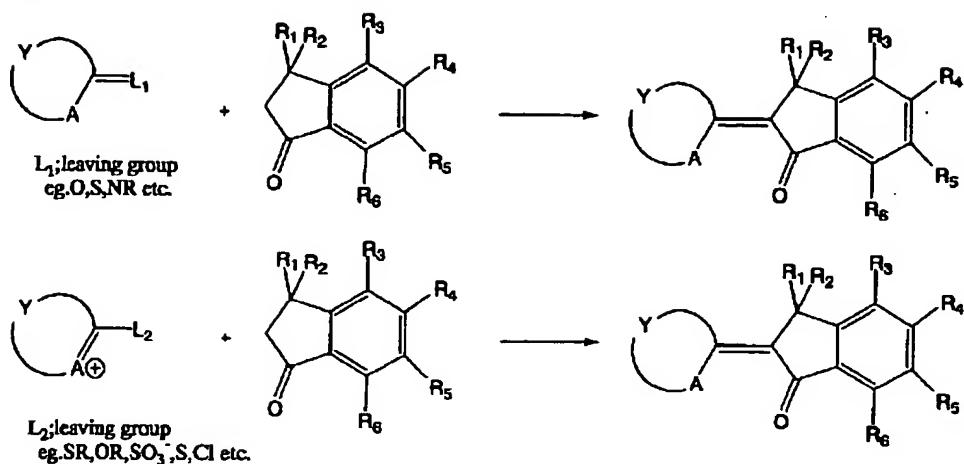
を参照して合成することができる。

【0059】例えば、反応式(1)に示すように、Aに隣接する炭素上に脱離基(Leaving group)を有する塩基性核原料と、適切なインダノン誘導体との縮合反応により製造できる。

(0060)

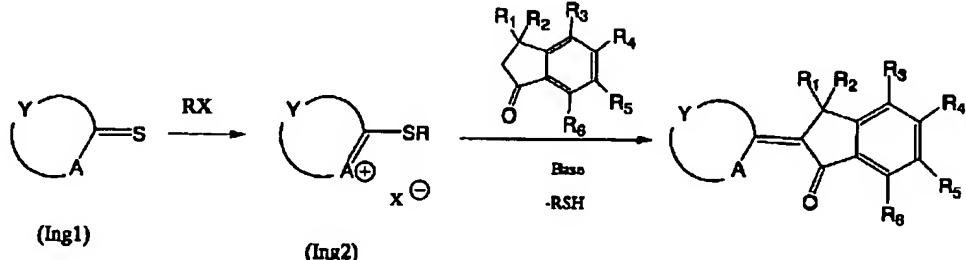
[化17]

反応式(1)



【0061】望ましい合成法をより具体的な例としては、反応式(2)による方法が挙げられる。即ち、例えば、Aの隣接炭素上に、チオ基を有する塩基性核原料(Ing1)と、アルキル化剤(RX 、例えば、よう化メチルやメチルトシレート等)を反応させ、4級塩(Ing2)とした後、Ing2とインダノン誘導体を縮合するものである。縮合反応は必要に応じ、塩基(Base)存在下で実施される。塩基としては、一般的に汎用されるもの、例えば、アミン、ピリジン類(トリアルキルアミン、ジメチルアミノピリジン、ジアザビシクロウンデセンDBU等)、金属アミド類(リチウムジイソプロピルアミド等)、金属アルコキシド類(ナトリウムメトキシド、カリウム- t -ブロトキシド等)、金属水素化物類(水素化*

反応式(2)



【0063】本発明の増感色素に関しては、さらに、感光層の特性を改良するための様々な化学修飾を行うことも可能である。例えば、増感色素と、付加重合性化合物構造(例えば、アクリロイル基やメタクリロイル基)とを、共有結合、イオン結合、水素結合等の方法により結合させることで、露光膜の高強度化や、露光後の膜からの色素の不要な析出抑制を行うことができる。また、増感色素と後述のチタノセン化合物やその他のラジカル発生パート(例えば、ハロゲン化アルキル、オニウム、過酸化物、ビミダゾール、オニウム、ビミダゾール等の還元分解性部位や、ポレート、アミン、トリメチルシリルメチル、カルボキシメチル、カルボニル、イミン等の酸化解裂性部位)との結合により、特に開始系の濃度

*ナトリウム、水素化カリウム等)が制限なく利用できる。通常、インダノン誘導体は比較的高 pK_a の活性メチレンであるので、使用する塩基は比較的塩基性の強いものが好ましく、一方、(Ing2)は求核性の高い塩基存在下では、分解してしまう。従って、反応式(2)における、縮合反応は、求核性の抑制された強塩基(例えば、水素化ナトリウム、リチウムジイソプロピルアミド、カリウム- t -ブロトキシド等)を非プロトン性溶媒(テトラヒドロフランTHF、ジエチルエーテル、ジオキサン、ジメチルホルムアミドDMF、ベンゼン、トルエン等)中で使用した場合に高い収率を与える。

【0062】

【化18】

の低い状態での感光性を著しく高めることができる。さらに、本発明の感光層の好ましい使用様態である、(アルカリ)水系現像液への処理適性を高める目的に対しては、親水性部位(カルボキシル基並びにそのエステル、スルホン酸基並びにそのエステル、エチレンオキサイド基等の酸基もしくは極性基)の導入が有効である。特にエステル型の親水性基は、感光層中では比較的疎水的構造を有するため相溶性に優れ、かつ、現像液中では、加水分解により酸基を生成し、親水性が増大するという特徴を有する。その他、例えば、感光層中での相溶性向上、結晶析出抑制のために適宜置換基を導入することができる。例えば、ある種の感光系では、アリール基やアリル基等の不飽和結合が相溶性向上に非常に有効である

場合があり、また、分岐アルキル構造導入等の方法により、色素π平面間の立体障害を導入することで、結晶析出が著しく抑制できる。また、ホスホン酸基やエポキシ基、トリアルコキシシリル基等の導入により、金属や金属酸化物等の無機物への密着性を向上させることができ。そのほか、目的に応じ、増感色素のポリマー化等の方法も利用できる。

【0064】これらの増感色素のどの構造を用いるか、単独で使用するか2種以上併用するか、添加量はどか、といった使用法の詳細は、最終的な感材の性能設計にあわせて適宜設定できる。例えば、増感色素を2種以上併用することで、感光層への相溶性を高めることができる。増感色素の選択は、感光性の他、使用的光源の発光波長でのモル吸光係数が重要な因子である。モル吸光係数の大きな色素を使用することにより、色素の添加量は比較的少なくできるので、経済的であり、かつ感光層の膜物性の点からも有利である。感光層の感光性、解像度や、露光膜の物性は光源波長での吸光度に大きな影響を受けるので、これらを考慮して増感色素の添加量を適宜選択する。例えば、吸光度が0.1以下の低い領域では感度が低下する。また、ハレーションの影響により低解像度となる。但し、例えば5μm以上の厚い膜を硬化させる目的に対しては、このような低い吸光度の方がかえって硬化度を上げられる場合もある。また、吸光度が3以上のような高い領域では、感光層表面で大部分の光が吸収され、より内部での硬化が阻害され、例えば印刷版として使用した場合には膜強度、基板密着性の不十分なものとなる。比較的薄い膜厚で使用する平版印刷版としての使用に際しては、増感色素の添加量は、感光層の吸光度が0.1から1.5の範囲、好ましくは0.25から1の範囲となるように設定するのが好ましい。平版印刷版として利用する場合には、これは、通常、感光層成分100重量部に対し、0.05～30重量部、好ましくは0.1～20重量部、さらに好ましくは0.2～10重量部の範囲である。

【0065】(A2) 活性剤化合物

本発明における光開始系の第2の必須成分である、活性剤について説明する。本発明における活性剤は増感色素の電子励起状態との相互作用をへて、化学変化を生じ、ラジカル、酸、塩基の少なくともいずれか1種を生成する化合物である。以下、このようにして生じたラジカル、酸、塩基を単に活性種と呼ぶ。これらの化合物が存在しない場合や、活性剤のみを単独で用いた場合には、実用上十分な感度が得られないが、前記、増感色素と、活性化合物を併用する一つの態様として、これらを、適切な化学的方法(増感色素と、活性剤化合物との化学結合による連結等)によって単一の化合物として利用することも可能である。このような技術思想は、例えば、特公昭2720195号に開示されている。

【0066】通常これらの、活性剤の多くは、次の、①

から③の初期化学プロセスをへて、活性種を生成するものと考えられる。即ち、①増感色素の電子励起状態から活性剤への電子移動反応に基づく、活性剤の還元的分解、②活性剤から増感色素の電子励起状態への電子移動に基づく、活性剤の酸化的分解、③増感色素の電子励起状態から活性剤へのエネルギー移動に基づく、活性剤の電子励起状態からの分解、である。個々の、活性剤化合物が①から③のどのタイプに属するかに関しては、曖昧な場合も多いが、本発明における、増感色素の大きな特徴は、これら、何れのタイプの活性剤と組み合わせても非常に高い増感効果を示すことにある。

【0067】具体的な活性剤化合物は当業者間で公知のものを制限なく使用でき、具体的には、例えば、Bruce M. Monroeら著、Chemical Revue, 93, 435(1993)、やR.S. Davidson著、Journal of Photochemistry and biology A:Chemistry, 73, 81(1993)、J.P. Faussier "Photoinitiated Polymerization-Theory and Applications" :Rapra Review vol.9, Report, Rapra Technology(1998)、M. Tsunooka et al., Prog. Polym. Sci., 21, 1(1996)、に多く、記載されている。また、前記①、②の機能を有する他の化合物群としては、さらに、F. D. Saeva, Topics in Current Chemistry, 156, 59(1990)、G. G. Maslak, Topics in Current Chemistry, 168, 1(1993)、H. B. Shuster et al, JACS, 112, 6329(1990)、I. D. F. Eaton et al, JACS, 102, 3298(1980)、等に記載されているような、酸化的もしくは還元的に結合解裂を生じる化合物群も知られる。

【0068】以下、好ましい活性剤の具体例に關し、(a)還元されて結合解裂を起こし活性種を生成するもの、(b)酸化されて結合解裂を起こし活性種を生成するもの、(c)その他のものに分類して説明するが、個々の化合物がこれらのどれに属するかに関しては通説がない場合も多く、本発明はこれらの反応機構に関する記述に制限を受けるものではない。

【0069】(a)還元されて結合解裂を起こし活性種を生成するもの。

炭素-ハロゲン結合結合を有する化合物：還元的に炭素-ハロゲン結合が解裂し、活性種を発生すると考えられる(例えば、Polymer Preprints, Jpn., 41(3)542(1992)、に記載されている)。活性種としては、ラジカル、酸を発生しうる。具体的には、例えば、ハロメチル-s-トリアジン類の他、M.P. Hutt, E.F. ElslagerおよびL.M. Merbe著Journal of Heterocyclic chemistry, 7, 511(1970)、に記載される合成方法により当業者が容易に合成しうるハロメチルオキサジアゾール類、また、ドイツ特許2641100号、同3333450号、同3021590号、同3021599号に記載される化合物等が好適に使用できる。

【0070】窒素-窒素結合もしくは、含窒素ヘテロ環-含窒素ヘテロ環結合を有する化合物：還元的に結合解裂を起こす(例えば、J. Phys. Chem., 96, 207(1992)、に記

載されている）。具体的にはヘキサアリールピミダゾール類等が好適に使用される。生成する活性種はロフインラジカルであり、必要に応じ水素供与体との併用で、ラジカル連鎖反応を開始するほか、ロフインラジカルによる酸化反応を用いた画像形成も知られる (J.Imaging Sci., 30, 215 (1986).に記載される)。

【0071】酸素-酸素結合を有する化合物：還元的に酸素-酸素結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる（例えば、Polym. Adv. Technol., 1, 287 (1990).に記載されている）。具体的には、例えば、有機過酸化物類等が好適に使用される。活性種としてラジカルを発生しうる。

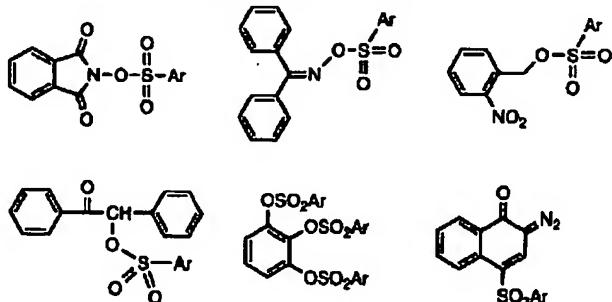
【0072】オニウム化合物：還元的に炭素-ヘテロ結合や、酸素-窒素結合が解裂し、活性種を発生すると考えられる（例えば、J. Photopolym. Sci. Technol., 3, 149 (1990).に記載されている）。具体的には例えば、欧州特許104143号、米国特許4837124号、特開平2-150848号、特開平2-96514号に記載されるヨードニウム塩類、欧州特許370693号、同233567号、同297443号、同297442号、同279210号、同422570号、米国特許3902144号、同4933377号、同4760013号、同4734444号、同2833827号に記載されるスルホニウム塩類、ジアゾニウム塩類（置換基を有しても良いベンゼンジアゾニウム等）、ジアゾニウム塩樹脂類（ジアゾジフェニルアミンのホルムアルデヒド樹脂等）、N-アルコキシビリジニウム塩類等（例えば、USP 4, 743, 528号、特開昭63-138345号、特開昭63-142345号、特開昭63-*

*142346号、特公昭46-42363号等に記載されるもので、具体的には1-メトキシ-4-フェニルビリジニウム テトラフルオロボレート等）、さらには特公昭52-147277号、同52-14278号、同52-14279号記載の化合物が好適に使用される。活性種としてラジカルや酸を生成する。

【0073】活性エステル類：スルホン酸やカルボン酸のニトロベンジルエステル類、スルホン酸やカルボン酸とN-ヒドロキシ化合物（N-ヒドロキシフルイミドやオキシム等）とのエステル類、ピロガロールのスルホン酸エステル類、ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル類等は還元的に分解しうる。活性種としては、ラジカル、酸、を発生しうる。具体的な、スルホン酸エステル類の例としては、欧州特許0290750号、同046083号、同156153号、同271851号、同0388343号、米国特許3901710号、同4181531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号に記載されるニトロベンズルエステル化合物、欧州特許0199672、同84515号、同199672、同044115号、同0101122号、米国特許4618564、同4371605号、同4431774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平4-365048号記載のイミノスルホネート化合物、特公昭62-6223号、特公昭63-14340号、特開昭59-174831号に記載される化合物等が挙げられ、さらに、例えば下記に示すような化合物が挙げられる。

【0074】

【化19】



【0075】（式中、Arは置換されても良い芳香族基、脂肪族基を表す。）また、活性種として塩基を生成することも可能であり、例えば下記のような化合物群が知られる。

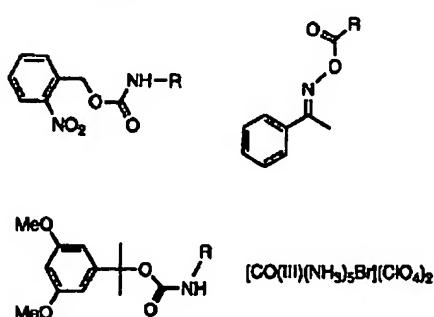
【0076】フェロセン、鉄アレーン錯体類：還元的に活性ラジカルを生成しうる。具体的には例えば、特開平1-304453号、特開平1-152109号に開示されている。

【0077】

【化20】

【0078】（式中Rは置換されても良い脂肪族基、芳香族基を表す。）

50 ジスルホン類：還元的にS-S結合解裂を起こし酸を発



生しうる。例えば特開昭61-166544に記載されるようなジフェニルジスルホン類が知られる。

【0079】(b) 酸化されて結合解裂を起こし活性種を生成するもの。

アルキルアート錯体：酸化的に炭素-ヘテロ結合が解裂し、活性ラジカルを生成すると考えられる（例えば、J. Am. Chem. Soc., 112, 6329(1990).に記載される）。具体的には例えば、トリアリールアルキルポレート類が好適に使用される。

【0080】アルキルアミン化合物：酸化により窒素に隣接した炭素上のC-X結合が解裂し、活性ラジカルを生成するものと考えられる（例えば、J. Am. Chem. Soc., 116, 4211(1994).に記載される）。Xとしては、水素原子、カルボキシル基、トリメチルシリル基、ベンジル基等が好適である。具体的には、例えば、エタノールアミン類、N-フェニルグリシン類、N-トリメチルシリルメチルアニリン類等が挙げられる。

【0081】含硫黄、含錫化合物：上述のアミン類の窒素原子を硫黄原子、錫原子に置き換えたものが、同様の作用により活性ラジカルを生成しうる。また、S-S結合を有する化合物もS-S解裂による増感が知られる。

【0082】 α -置換メチルカルボニル化合物：酸化により、カルボニル- α 炭素間の結合解裂により、活性ラジカルを生成しうる。また、カルボニルをオキシムエーテルに変換したものも同様の作用を示す。具体的には、2-アルキル-1-[4-(アルキルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロノン-1類、並びに、これらと、ヒドロキシアミン類とを反応したのち、N-OHをエーテル化したオキシムエーテル類を挙げることができる。

【0083】スルフィン酸塩類：還元的に活性ラジカルを生成しうる。具体的には、アリールスルフィン酸ナトリウム等を挙げることができる。

【0084】(c) その他

増感機構は明確ではないが、活性剤として機能しうるものも多い。チタノセン、フェロセン等の有機金属化合物や芳香族ケトン、アシルフォスフィン、ビスマシルフォスフィン類等が挙げられ、活性種としては、ラジカル、酸を発生しうる。

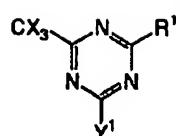
【0085】以下、本発明に使用される活性剤化合物の内、感度や安定性に特に優れる好ましい化合物群を具体的に例示する。

【0086】(1) ハロメチルトリアジン類

下記式[II]で表される化合物が挙げられる。特にラジカル発生、酸発生能にすぐれる。

【0087】

【化21】



〔II〕

【0088】式[II]中、Xはハロゲン原子を表す。Y¹は-CX³、-NH₂、-NHR¹³、-NR¹³₂、-OR¹³を表す。ここでR¹³はアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表す。またR¹³は-CX³、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、置換アルケニル基を表す。

【0089】このような化合物の具体例としては、例えば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924(1969)記載の化合物、例えば、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-クロルフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-トリル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(2',4'-ジクロルフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2,4,6-トリス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-n-ノニル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(α , α , β -トリクロルエチル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン等が挙げられる。その他、英國特許第1388492号明細書記載の化合物、例えば、2-スチリル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メチルスチリル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4-アミノ-6-トリクロルメチル-S-トリアジン等、特開昭53-133428号記載の化合物、例えば、2-(4-メトキシナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(4-エトキシナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-[4-(2-エトキシエチル)-ナフト-1-イル]-4,6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(4,7-ジメトキシナフト-1-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン、2-(アセナフト-5-イル)-4,6-ビス-トリクロルメチル-S-トリアジン等、獨国特許第3337024号明細書記載の化合物、例えば下記の化合物を挙げることができる。

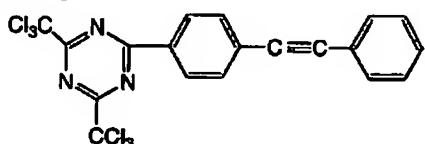
【0090】
【化22】

等を挙げることができる。

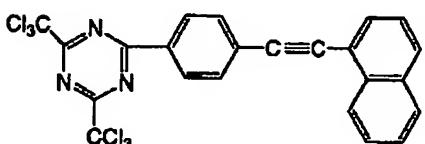
【0093】さらに特開昭62-58241号記載の化合物、例えば下記の化合物を挙げることができる。

【0094】

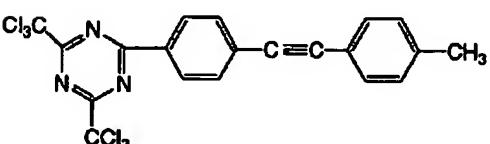
【化24】



10

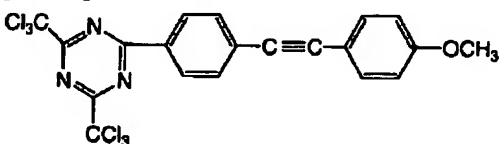


20

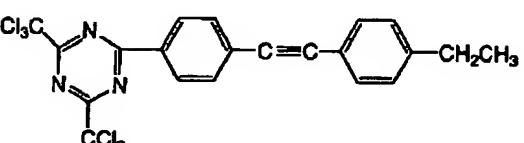
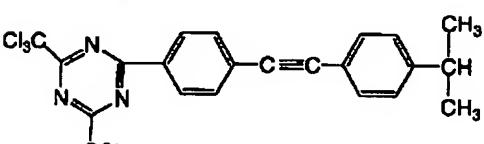


【0095】

【化25】



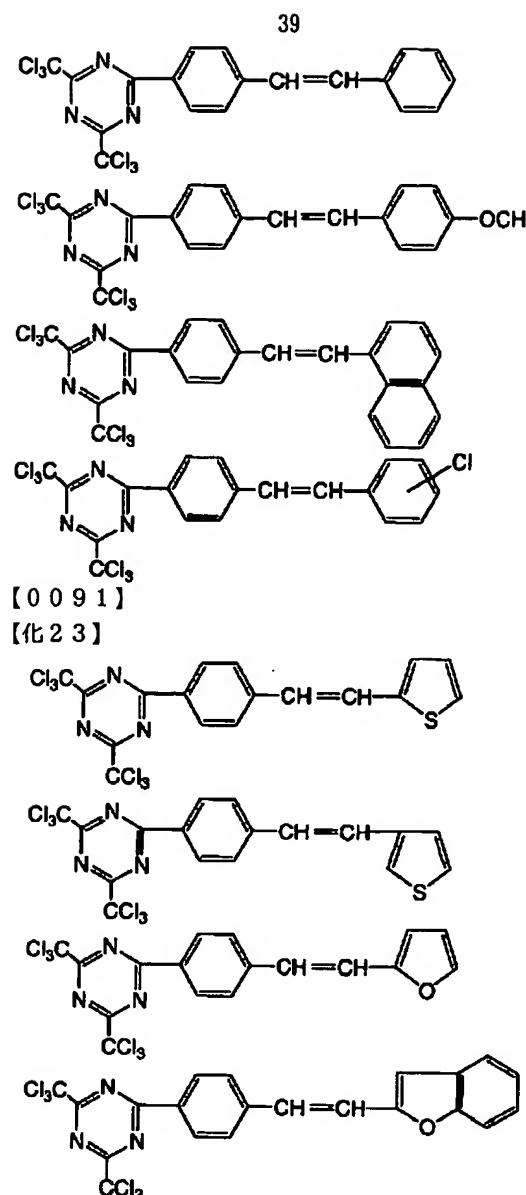
30



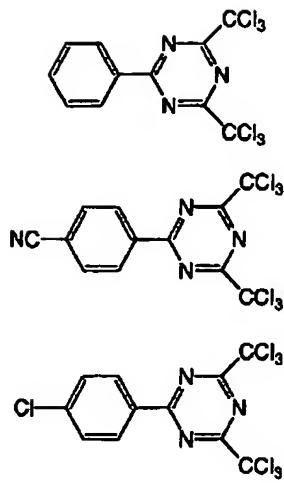
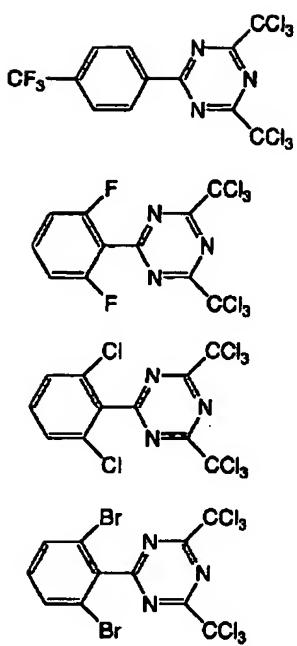
【0096】更に特開平5-281728号記載の化合物、例えば下記の化合物を挙げることができる。

【0097】

40 【化26】



【0092】また、F. C. Schaefer等による J. Org. Chem., 29, 1527 (1964) 記載の化合物、例えば2-メチル-4, 6-ビス(トリブロムメチル)-S-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリブロムメチル)-S-トリアジン、2, 4, 6-トリス(ジブロムメチル)-S-トリアジン、2-アミノ-4-メチル-6-トリブロムメチル-S-トリアジン、2-メトキシ-4-メチル-6-トリクロルメチル-S-トリアジン



【0098】(2) チタノセン類

活性剤と特に好適に用いられる、チタノセン化合物は、前記した増感色素との共存下で光照射した場合、活性種を発生し得るチタノセン化合物であればいずれであってもよく、例えば、特開昭59-152396号、特開昭61-151197号、特開昭63-41483号、特開昭63-41484号、特開平2-249号、特開平2-291号、特開平3-27393号、特開平3-12403号、特開平6-41170号公報に記載されている公知の化合物を適宜に選択して用いることができる。

【0099】さらに具体的には、ジーシクロペンタジエニル-Ti-ジークロライド、ジーシクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジーシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペントフルオロフェニ-1-イル、ジーシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジーシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4, 6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジーシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジーシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジーメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペントフルオロフェニ-1-イル、ジーメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジーメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 4-ジフルオロフェニ-1-イル、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(ビル-1-イル)フェニル)チタニウム等を挙げることができる。

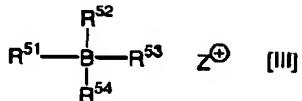
【0100】(3) ポレート塩化合物

下記式[III]で表されるポレート塩類はラジカル発生能

20 にすぐれる。

【0101】

【化27】



【0102】式[III]中、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} および R^{54} は互いに同一でも異なっていてもよく、各々置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアルキニル基、または置換もしくは無置換の複素環基を示し、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} および R^{54} はその2個以上の基が結合して環状構造を形成してもよい。ただし、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} および R^{54} のうち、少なくとも1つは置換または無置換のアルキル基である。 Z^+ はアルカリ金属カチオンまたは第4級アンモニウムカチオンを示す。

【0103】上記 R^{51} ～ R^{54} のアルキル基としては、直鎖、分枝、環状のものが含まれ、炭素原子数1～18のものが好ましい。具体的にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ベンチル、ヘキシル、オクチル、ステアリル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが含まれる。また置換アルキル基としては、上記のようなアルキル基に、ハロゲン原子(例えば-C1、-Brなど)、シアノ基、ニトロ基、アリール基(好ましくはフェニル基)、ヒドロキシ基、下記の基、

40 【0104】

【化28】



【0105】(ここでR⁵⁵、R⁵⁶は独立して水素原子、炭素数1～14のアルキル基、またはアリール基を示す。)、-COOR⁵⁷(ここでR⁵⁷は水素原子、炭素数1～14のアルキル基、またはアリール基を示す。)、-COOR⁵⁸または-OR⁵⁹(ここでR⁵⁸は炭素数1～14のアルキル基、またはアリール基を示す。)を置換基として有するものが含まれる。

【0106】上記R⁵¹～R⁵⁴のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などの1～3環のアリール基が含まれ、置換アリール基としては、上記のようなアリール基に前述の置換アルキル基の置換基、または炭素数1～14のアルキル基を有するものが含まれる。

【0107】上記R⁵¹～R⁵⁴のアルケニル基としては、炭素数2～18の直鎖、分枝、環状のものが含まれ、置換アルケニル基の置換基としては、前記の置換アルキル基の置換基として挙げたものが含まれる。

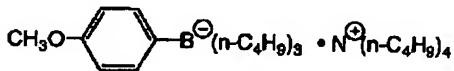
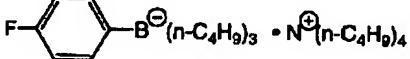
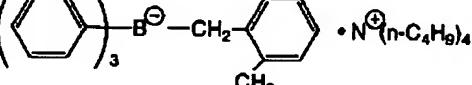
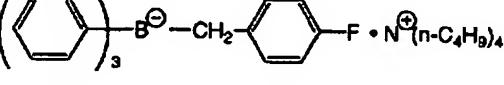
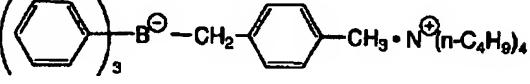
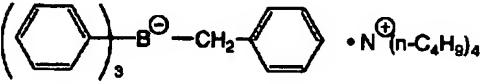
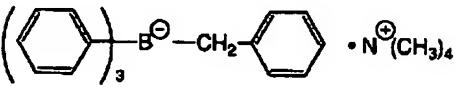
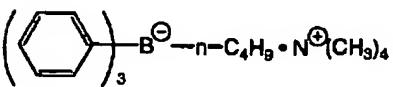
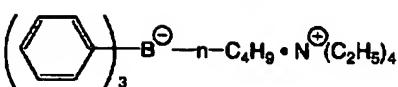
【0108】上記R⁵¹～R⁵⁴のアルキニル基としては、炭素数2～28の直鎖または分枝のものが含まれ、置換アルキニル基の置換基としては、前記置換アルキル基の置換基として挙げたものが含まれる。

【0109】また、上記R⁵¹～R⁵⁴の複素環基としてはN、SおよびOの少なくとも1つを含む5員環以上、好みしくは5～7員環の複素環基が挙げられ、この複素環基には縮合環が含まれていてもよい。さらに置換基として前述の置換アリール基の置換基として挙げたものをしていてもよい。

【0110】式[III]で示される化合物例としては具体的には米国特許第3567453号、同4343891号、ヨーロッパ特許第109772号、同109773号に記載されている化合物および以下に示すものが挙げられる。

【0111】

【化29】



【0112】(4) ヘキサアリールビイミダゾール類

安定性に優れ、高感度なラジカル発生が可能である。具体的には、2, 2'-ビス(ο-クロロフェニル) -

30 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(ο-ブロモフェニル) - 4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(ο-ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(ο-クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(ο-ニトロフェニル) - 4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(ο-メチルフェニル) - 4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(ο-トリフルオロメチルフェニル) - 4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

【0113】(5) オニウム塩化合物

周期律表の15(5B)、16(6B)、17(7B)

族元素、具体的にはN、P、As、Sb、Bi、O、

S、Se、Te、Iのオニウム化合物は感度にすぐれた活性剤である、特にヨードニウム塩やスルホニウム塩、

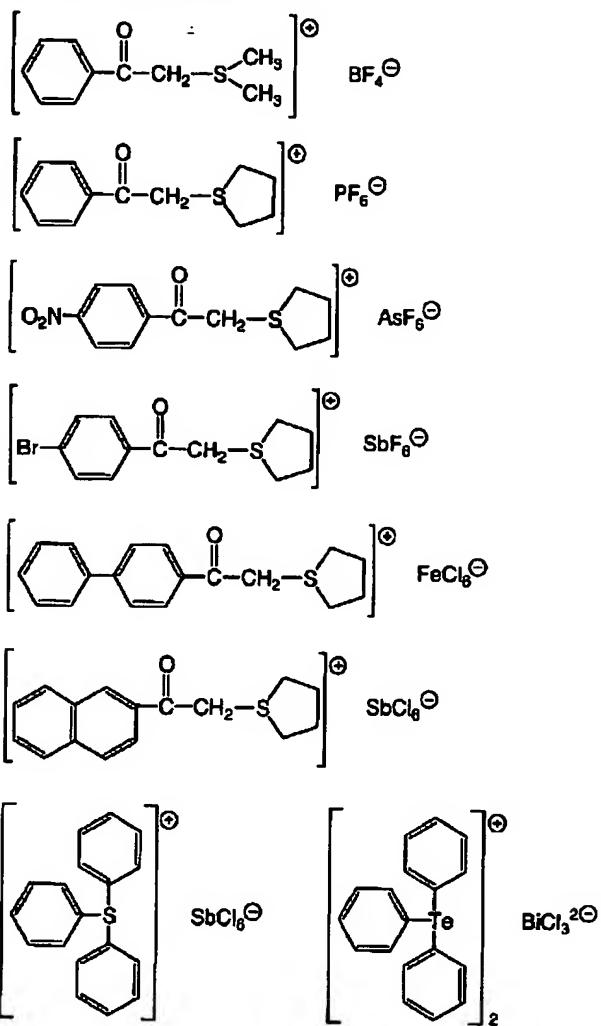
50 とりわけ、ジアリールヨードニウム、トリアリールスル

ホニウム塩化合物は感度と保存安定性の両方の観点で極めて優れている。酸、および／またはラジカルの発生が可能であり、これらは目的に応じて、使用条件を選択することで使い分けることができる。具体的には以下*

*の化合物が挙げられる。

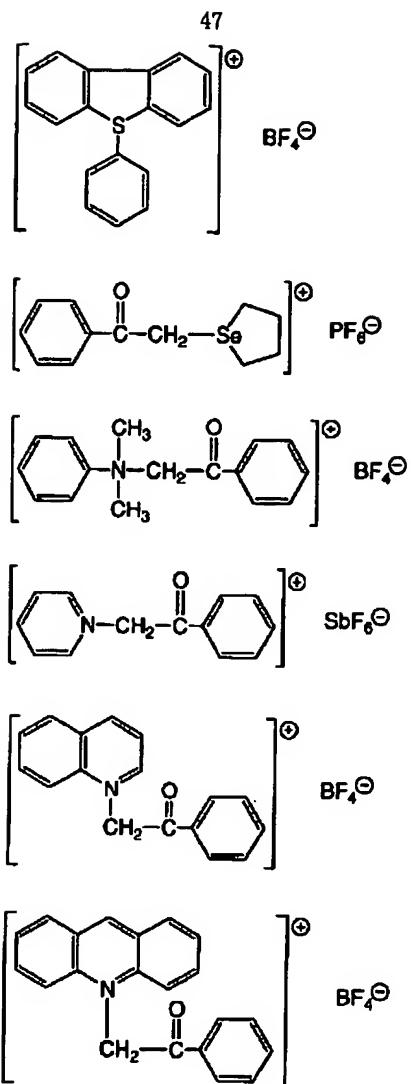
【0114】

【化30】



【0115】

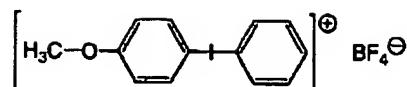
【化31】



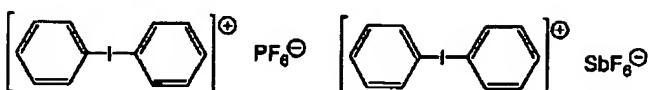
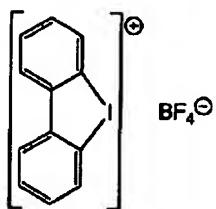
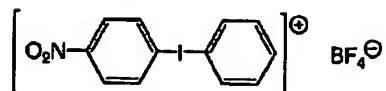
【0116】

【化32】

49



50



【0118】(6) 有機過酸化物

有機過酸化物型の活性剤を用い場合、活性種としてラジカルの発生を非常に高感度で行うことができる。

【0119】本発明に使用される成分(ii)の他の例である(c)「有機過酸化物」としては分子中に酸素-酸素結合を1個以上有する有機化合物のほとんど全てが含まれるが、その例としては、例えばメチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサンパーオキサイド、3,3,5-トリメチルシクロヘキサンパーオキサイド、メチルシクロヘキサンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、t-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、パラメタンハイドロパーオキサイド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジハイドロパーオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、アセチルパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、3,5,5-トリメチルヘキソイルパーオキサイド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、メタートルオイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシカーボネート、

20 デカノエート、 t -ブチルバーオキシオクタノエート、
 t -ブチルバーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサ
ノエート、 t -ブチルバーオキシラウレート、 t -ブチ
ルバーオキシベンゾエート、ジ- t -ブチルバーオキシ
イソフタレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベン
ゾイルバーオキシ)ヘキサン、 t -ブチル過酸化マレイ
ン酸、 t -ブチルバーオキシイソプロピルカーボネ
ト、3, 3', 4, 4'-テトラ-(t -ブチルバーオキ
シカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テ
トラ-(t -アミルバーオキシカルボニル)ベンゾフェ
ノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(t -ヘキシルバーオ
キシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テ
トラ(t -オクチルバーオキシカルボニル)ベンゾフェ
ノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(クミルバーオキ
シカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テト
ラ(p -イソプロピルクミルバーオキシカルボニル)ベ
ンゾフェノン、カルボニルジ(t -ブチルバーオキシ
水素ニフタレート)、カルボニルジ(t -ヘキシルバ
ーオキシニ水素ニフタレート)等がある。

【0120】これらの中で、3, 3', 4, 4' - テトラ
 40 - (t - ブチルバーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' - テトラ - (t - アミルバーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' - テトラ (t - ヘキシルバーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' - テトラ (t - オクチルバーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' - テトラ (クミルバーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' - テトラ (p - イソプロピルクミルバーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、ジ - t - ブチルジバーオキシイソフタレートなどの過酸化エステル
 50 系が好ましい。

【0121】以上述べた活性剤に関しても、先の増感色素と同様、さらに、感光層の特性を改良するための様々な化学修飾を行うことも可能である。例えば、増感色素や、付加重合性不飽和化合物その他の活性剤パートとの結合、親水性部位の導入、相溶性向上、結晶析出抑制のための置換基導入、密着性を向上させる置換基導入、ポリマー化等の方法が利用できる。

【0122】これらの活性剤化合物の使用法に関するも、先述の増感色素同様、感材の性能設計により適宜、任意に設定できる。例えば、2種以上併用することで、感光層への相溶性を高めることができる。活性剤化合物の使用量は通常多い方が感光性の点で有利であり、感光層成分100重量部に対し、0.5～80重量部、好ましくは1～50重量部の範囲で用いることで十分な感光性が得られる。一方、例えばチタノセン化合物のように、活性剤自身が可視光に吸収を持つような場合、黄色等、白色灯化での使用に際しては、500nm付近の光によるカブリ性の点から活性剤の使用量は少ないことが好ましいが、本発明の増感色素との組み合わせにより活性剤化合物の使用量は6重量部以下、さらに1.9重量部以下、さらには1.4重量部以下にまで下げても十分な感光性を得ることができる。

【0123】「B」成分(iii)

本発明における第3の必須成分(iii)は上述の光開始系の光反応により生じた、活性種の作用により、その物理的もしくは化学的特性が変化して保持される化合物であり、成分(iii)は、このような性質を有するものであれば特に制限なく任意のものを使用でき、例えば、上述の開始系に挙げた化合物自身がそのような性質を有する場合も多い。光開始系から生成したラジカル、酸、および／または塩基により、変化する成分(iii)の特性としては、例えば、吸収スペクトル(色)、化学構造、分極率等の分子的な物性や、溶解性、強度、屈折率、流動性、粘着性、等の材料的な物性の変化を含む。

【0124】例えば、成分(iii)として、pH指示薬のように、pHによって吸収スペクトルの変化する化合物を用い、開始系から酸または塩基を発生させれば、露光部のみの色味をかえることができるが、このような組成物は画像形成材料として有用である。同様に、(iii)として、酸化・還元や求核付加反応により吸収スペクトルが変化する化合物を用いた場合、開始系から生成するラジカルによる酸化、還元等を引き起こし画像形成が可能である。そのような例は例えば、J.Am.Chem.Soc., 108, 128(1986)、J.Imaging.Sci., 30, 215(1986)、Israel.J.Chem., 25, 264(1986)、に開示されている。

【0125】また、(iii)として付加重合または、重縮合可能な化合物を用い、開始系と組み合わせることにより、光硬化性樹脂、あるいはネガ型フォトポリマーを形成可能である。

【0126】(iii)としては、ラジカル重合性化合物

(エチレン性不飽和結合を有する化合物等)やカチオン重合性化合物(エポキシ化合物、ビニルエーテル化合物、メチロール化合物等)、アニオン重合性化合物(エポキシ化合物等)が用いられ、そのような例は、例えば、フォトポリマー懇話会編、フォトポリマーハンドブック、工業調査会(1989)や、高分子, 45, 786(1996)等に記載される。また、(iii)としてチオール化合物を用い、光ラジカル発生系と組み合わせた組成物も良く知られる。

10 【0127】(iii)として酸分解性の化合物を用い、光酸発生剤と組み合わせることも有用である。例えば、側鎖や、主鎖が酸で分解する高分子を用い、光により溶解性や親疎水性等を変化させる材料は光分解型感光性樹脂、ポジ型フォトポリマーとして広く実用されている。そのような具体例は例えば、ACS.Symp.Ser. 242, 11(1984)、特開昭60-3625号、U.S.P.-5102771号、同5206317号、同5212047号、特開平4-26850号、特開平3-1921731号、特開昭60-10247号、特開昭62-40450号等が挙げられる。

20 【0128】以下には本発明の目的の一つである、高感度な平版印刷版を得る目的に対し特に優れた成分(iii)である、付加重合可能な化合物に関する詳しく述べる。

【0129】(B-1) 付加重合性化合物

本発明に使用される好ましい成分(iii)である、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物は、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定なく用いることができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など)や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシル基や、アミノ基、メルカブト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類、エポキシ類との付加反応物、単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基、等の親電子性置換基を有する、不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、ハロゲン基や、トシリオキシ基、等の脱離性置換

40 30 40 50

基を有する、不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

【0130】脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールベンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

【0131】メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタジオールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス-〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。

【0132】イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1,3-ブタジオールジイタコネート、1,4-ブタジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。

【0133】クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。

【0134】イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトルジイソクロトネート、ソルビトールテライソクロトネート等がある。

【0135】マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

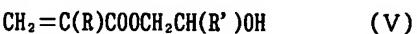
【0136】その他のエステルの例として、例えば、特公昭46-27926号、特公昭51-47334号、特開昭57-196231号記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240号、特開昭59-5241号、特開平2-226149号記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613号記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。

【0137】さらに、前述のエステルモノマーは混合物としても使用することができる。

【0138】また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスマタクリルアミド等がある。

【0139】その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726号記載のシクロヘキシレン構造を有すものを挙げることができる。

【0140】また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記式（V）で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。



（ただし、RおよびR'はHあるいはCH₃を示す。）

【0141】また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417号、特公昭62-39418号記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。

【0142】さらに、特開昭63-277653号、特開昭63-260909号、特開平1-105238号に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによっては、非常に感光スピードに優れた光重合性組成物を得ることができる。

【0143】その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号、各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。さらに日本接着協会誌vol. 20、No. 7、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0144】これらの、付加重合性化合物について、どのような構造を用いるか、単独で使用するか併用するか、添加量はどうかといった、使用方法の詳細は、最終的な感材の性能設計にあわせて、任意に設定できる。例えば次のような観点から選択される。感光スピードの点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上がこのましい。また、画像部すなわち硬化膜の強度を高くするためには、3官能以上のものが良く、さらに、異なる官能数・異なる重合性基(例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物)のものを併用することで、感光性と、強度を両方を調節する方法も有効である。大きな分子量の化合物や、疎水性の高い化合物は感光スピードや、膜強度に優れる反面、現像スピードや現像液中の析出といった点で好ましく無い場合がある。また、感光層中の他の成分(例えばバインダーポリマー、開始剤、着色剤等)との相溶性、分散性に対しても、付加重合化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上の併用により相溶性を向上させることができる。また、支持体、オーバーコート層等の密着性を向上させる目的で特定の構造を選択することもあり得る。感光層中の付加重合性化合物の配合比に関しては、多い方が感度的に有利であるが、多すぎる場合には、好ましく無い相分離が生じたり、感光層の粘着性による製造工程上の問題(例えば、感材成分の転写、粘着に由来する製造不良)や、現像液からの析出が生じる等の問題を生じうる。これらの観点から、好ましい配合比は、多くの場合、組成物全成分に対して5~80重量%、好ましくは25~75重

量%である。また、これらは単独で用いても2種以上併用してもよい。そのほか、付加重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、解像度、かぶり性、屈折率変化、表面粘着性等の観点から適切な構造、配合、添加量を任意に選択でき、さらに場合によっては下塗り、上塗りといった層構成・塗布方法も実施しうる。

【0145】(B2) バインダーポリマー

本発明の好ましい実施形態である、平版印刷版への適用に際しては、感光層にさらにバインダーポリマーを使用することが好ましい。バインダーとしては線状有機高分子重合体を含有させることが好ましい。このような「線状有機高分子重合体」としては、どれを使用しても構わない。好ましくは水現像あるいは弱アルカリ水現像を可能とする水あるいは弱アルカリ水可溶性または膨潤性である線状有機高分子重合体が選択される。線状有機高分子重合体は、組成物の皮膜形成剤としてだけでなく、水、弱アルカリ水あるいは有機溶剤現像剤としての用途に応じて選択使用される。例えば、水可溶性有機高分子重合体を用いると水現像が可能になる。このような線状有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸基を有する付加重合体、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭54-92723号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号に記載されているもの、すなわち、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等がある。また同様に側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体がある。この他に水酸基を有する付加重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。

【0146】特にこれらの中で〔ベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体および〔アリル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体は、膜強度、感度、現像性のバランスに優れており、好適である。

【0147】また、特公平7-12004号、特公平7-120041号、特公平7-120042号、特公平8-12424号、特開昭63-287944号、特開昭63-287947号、特開平1-271741号、特願平10-116232号等に記載される、酸基を有するウレタン系バインダーポリマーは、非常に、強度に優れるので、耐刷性・低露光適性の点で有利である。

【0148】また、特願平9-363195号記載のアミド基を有するバインダーは優れた現像性と膜強度を併せもち、好適である。

【0149】さらにこの他に水溶性線状有機高分子として、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサイド等

が有用である。また硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ナイロンや2, 2-ビース（4-ヒドロキシフェニル）-ブロバンとエピクロロヒドリンのポリエーテル等も有用である。これらの線状有機高分子重合体は全組成物中に任意な量を混和させることができる。しかし90重量%を超える場合には形成される画像強度等の点で好ましい結果を与えない。好ましくは30~85重量%である。また光重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と線状有機高分子重合体は、重量比で1/9~7/3の範囲とするのが好ましい。好ましい実施様態においてバインダーポリマーは実質的に水不要でアルカリに可溶なものが用いられる。そうすることで、現像液として、環境上好ましくない有機溶剤を用いないかもしくは非常に少ない使用量に制限できる。このような使用法においてはバインダーポリマーの酸価（ポリマー1g当たりの酸含率を化学等量数で表したもの）と分子量は画像強度と現像性の観点から適宜選択される。好ましい酸価は、0.4~3.0meq/gであり、好ましい分子量は重量平均分子量で3000から50万の範囲であり、より好ましくは、酸価が0.6~2.0、分子量が1万から30万の範囲である。

【0150】「C. その他の成分」本発明の感光層には、さらにその用途、製造方法等に適したその他の成分を適宜添加することができる。以下、好ましい添加剤に関し例示する。

【0151】(C1) 共増感剤

ある種の添加剤（以後、共増感剤という）を用いることで、感度をさらに向上させることができる。これらの作用機構は明確ではないが、多くは次のような化学プロセスに基づくものと考えられる。即ち、先述の開始系の光吸収により開始される光反応と、それに引き続く付加重合反応の過程で生じる様々な中間活性種（ラジカル、過酸化物、酸化剤、還元剤等）と、共増感剤が反応し、新たな活性ラジカルを生成するものと推定される。これらは、大きくは、(a) 還元されて活性ラジカルを生成するもの、(b) 酸化されて活性ラジカルを生成するもの、(c) 活性の低いラジカルと反応し、より活性の高いラジカルに変換するか、もしくは連鎖移動剤として作用するものに分類できるが、個々の化合物がこれらどれに属するかに関しては、通説がない場合も多い。

【0152】(a) 還元されて活性ラジカルを生成する化合物

炭素-ハロゲン結合を有する化合物：還元的に炭素-ハロゲン結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的には、例えば、トリハロメチル-s-トリアジン類や、トリハロメチルオキサジアゾール類等が好適に使用できる。

【0153】窒素-窒素結合を有する化合物：還元的に窒素-窒素結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的にはヘキサアリールビイミダゾール類

等が好適に使用される。

【0154】酸素-酸素結合を有する化合物：還元的に酸素-酸素結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的には、例えば、有機過酸化物類等が好適に使用される。

【0155】オニウム化合物：還元的に炭素-ヘテロ結合や、酸素-窒素結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。具体的には例えば、ジアリールヨードニウム塩類、トリアリールスルホニウム塩類、N-アルコキシビリジニウム（アジニウム）塩類等が好適に使用される。

フェロセン、鉄アレーン錯体類：還元的に活性ラジカルを生成しうる。

【0156】(b) 酸化されて活性ラジカルを生成する化合物

アルキルアート錯体：酸化的に炭素-ヘテロ結合が解裂し、活性ラジカルを生成すると考えられる。具体的には例えば、トリアリールアルキルボレート類が好適に使用される。

【0157】アルキルアミン化合物：酸化により窒素に隣接した炭素上のC-X結合が解裂し、活性ラジカルを生成するものと考えられる。Xとしては、水素原子、カルボキシル基、トリメチルシリル基、ベンジル基等が好適である。具体的には、例えば、エタノールアミン類、N-フェニルグリシン類、N-トリメチルシリルメチルアミン類等が挙げられる。

【0158】含硫黄、含錫化合物：上述のアミン類の窒素原子を硫黄原子、錫原子に置き換えたものが、同様の作用により活性ラジカルを生成しうる。また、S-S結合を有する化合物もS-S解裂による増感が知られる。

【0159】 α -置換メチルカルボニル化合物：酸化により、カルボニル- α 炭素間の結合解裂により、活性ラジカルを生成しうる。また、カルボニルをオキシムエーテルに変換したものも同様の作用を示す。具体的には、2-アルキル-1-[4-(アルキルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロノン-1類、並びに、これらと、ヒドロキシアミン類とを反応したのち、N-OHをエーテル化したオキシムエーテル類を挙げることができる。

【0160】スルフィン酸塩類：還元的に活性ラジカルを生成しうる。具体的には、アリールスルフィン酸ナトリウム等を挙げることができる。

【0161】c) ラジカルと反応し高活性ラジカルに変換、もしくは連鎖移動剤として作用する化合物：例えば、分子内にSH、PH、SiH、GeHを有する化合物群が用いられる。これらは、低活性のラジカル種に水素供与して、ラジカルを生成するか、もしくは、酸化された後、脱プロトンすることによりラジカルを生成しうる。具体的には、例えば、2-メルカプトベンズイミダゾール類等が挙げられる。

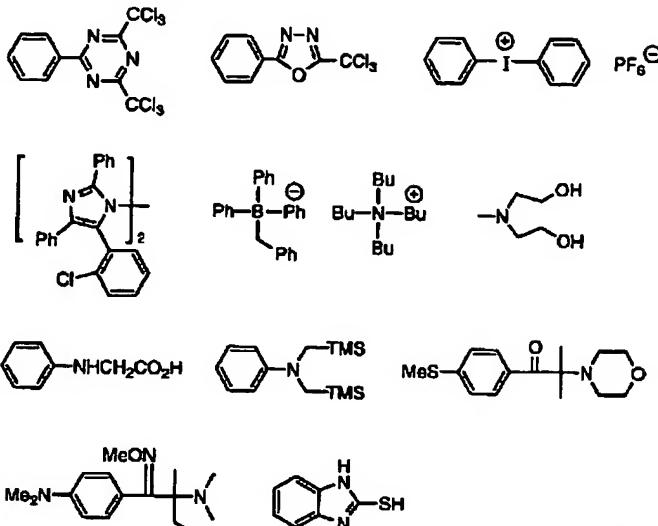
【0162】これらの共増感剤のより具体的な例は、例えば、特開昭9-236913中に、感度向上を目的とした添加剤として、多く記載されている。以下に、その一部を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではありません。

60

*ない。-TMSはトリメチルシリル基である。

[0163]

【化 3 4】



【0164】これらの共増感剤に関しても、先の増感色素と同様、さらに、感光層の特性を改良するための様々な化学修飾を行うことも可能である。例えば、増感色素や活性剤、付加重合性不飽和化合物その他のパートとの結合、親水性部位の導入、相溶性向上、結晶析出抑制のための置換基導入、密着性を向上させる置換基導入、ポリマー化等の方法が利用できる。

【0165】これらの共増感剤は、単独でまたは2種以上併用して用いることができる。使用量はエチレン性不飽和二重結合を有する化合物100重量部に対し0.05~100重量部、好ましくは1~80重量部、さらに好ましくは3~50重量部の範囲が適当である。

【0166】(C2) 重合禁止剤

また、本発明においては以上の基本成分の他に感光性組成物の製造中あるいは保存中において重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合防止剤としてはハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ビロガロール、*t*-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩等が挙げられる。熱重合防止剤の添加量は、全組成物の重量に対して約0.01重量%～約5重量%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0.5重量%～約1.0重量%が好ましい。

20 [0167] (C3) 着色剤等

さらに、感光層の着色を目的として染料もしくは顔料を添加してもよい。これにより、印刷版としての、製版後の視認性や、画像濃度測定機適性といったいわゆる検版性を向上させることができる。着色剤としては、多くの染料は光重合系感光層の感度の低下を生じるので、着色剤としては、特に顔料の使用が好ましい。具体例としては例えばフタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料、エチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アゾ系染料、アントラキノン系染料、シアニン系染料などの染料がある。染料および顔料の添加量は全組成物の約0.5重量%～約5重量%が好ましい。

【0168】(C4) その他の添加剤

さらに、硬化皮膜の物性を改良するために無機充填剤や、その他可塑剤、感光層表面のインク着肉性を向上させうる感脂化剤等の公知の添加剤を加えてよい。

【0169】可塑剤としては例えばジオクチルフタレート、ジデシルフタレート、トリエチレングリコールジカブリレート、ジメチルグリコールフタレート、トリクロレジルホスフェート、ジオクチルアジペート、ジブチルセバケート、トリアセチルグリセリン等があり、結合剤を使用した場合、エチレン性不飽和二重結合を有する化合物と結合剤との合計重量に対し10重量%以下添加することができる。

【0170】また、後述する膜強度（耐刷性）向上を目的とした、現像後の加熱・露光の効果を強化するための、UV開始剤や、熱架橋剤等の添加もできる。

【0171】その他、感光層と支持体との密着性向上や、未露光感光層の現像除去性を高めるための添加剤、中間層を設けることを可能である。例えば、ジアゾニ

ム構造を有する化合物や、ホスホン化合物、等、基板と比較的強い相互作用を有する化合物の添加や下塗りにより、密着性が向上し、耐刷性を高めることができ、一方ポリアクリル酸や、ポリスルホン酸のような親水性ポリマーの添加や下塗りにより、非画像部の現像性が向上し、汚れ性の向上が可能となる。

【0172】本発明の光重合性組成物を支持体上に塗布する際には種々の有機溶剤に溶かして使用に供される。ここで使用する溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサン、シアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アーブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチルなどがある。これらの溶媒は、単独あるいは混合して使用することができる。そして、塗布溶液中の固形分の濃度は、2~50重量%が適当である。

【0173】感光層の支持体被覆量は、主に、感光層の感度、現像性、露光膜の強度・耐刷性に影響しうるもので、用途に応じ適宜選択することが望ましい。被覆量が少なすぎる場合には、耐刷性が十分でなくなる。一方多すぎる場合には、感度が下がり、露光に時間がかかる上、現像処理にもより長い時間を要するため好ましくない。本発明の主要な目的である走査露光用平版印刷版としては、その被覆量は乾燥後の重量で約0.1g/m²~約1.0g/m²の範囲が適当である。より好ましくは0.5~5g/m²である。

【0174】「支持体」本発明の主要な目的の一つである、平版印刷版を得るには上記感光層を、表面が親水性の支持体上に設けることが望ましい。親水性の支持体としては、従来公知の、平版印刷版に使用される親水性支持体を限定無く使用することができる。使用される支持体は寸度的に安定な板状物であることが好ましく、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチ

ックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記のような金属がラミネートもしくは蒸着された紙もしくはプラスチックフィルム等が含まれ、これらの表面に対し、必要に応じ親水性の付与や、強度向上、等の目的で適切な公知の物理的、化学的処理を施しても良い。

10 【0175】特に、好ましい支持体としては、紙、ポリエステルフィルムまたはアルミニウム板が挙げられ、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であり、必要に応じた表面処理により親水性や強度にすぐれた表面を提供できるアルミニウム板は特に好ましい。また、特公昭48-18327号に記載されているようなポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートも好ましい。

【0176】好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板およびアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にはアルミニウムがラミネートまたは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等がある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ0.1mm~0.6mm程度、好ましくは0.15mm~0.4mm、特に好ましくは0.2mm~0.3mmである。

【0177】また金属、特にアルミニウムの表面を有する支持体の場合には、粗面化（砂目立て）処理、珪酸ソーダ、弗化ジルコニウム酸カリウム、磷酸塩等の水溶液への浸漬処理、あるいは陽極酸化処理などの表面処理がなされていることが好ましい。

【0178】アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法および化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ポール研磨法、ブラシ研磨法、プラスト研磨法、バフ、磨法等の公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸、硝酸等の電解液中で交流または直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。また、アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望

により、表面の圧延油を除去するために、例えば、界面活性剤、有機溶剤またはアルカリ性水溶液等による脱脂処理が行われる。

【0179】さらに、粗面化したのちに珪酸ナトリウム水溶液に浸漬処理されたアルミニウム板が好ましく使用できる。特公昭47-5125号に記載されているようにアルミニウム板を陽極酸化処理したのちに、アルカリ金属珪酸塩の水溶液に浸漬処理したものが好適に使用される。陽極酸化処理は、例えば、磷酸、クロム酸、硫酸、硼酸等の無機酸、もしくは磷酸、スルファミン酸等の有機酸またはそれらの塩の水溶液または非水溶液の単独または二種以上を組み合わせた電解液中でアルミニウム板を陽極として電流を流すことにより実施される。

【0180】また、米国特許第3658662号に記載されているようなシリケート電着も有効である。

【0181】さらに、特公昭46-27481号、特開昭52-58602号、特開昭52-30503号に開示されているような電解グレインを施した支持体と、上記陽極酸化処理および珪酸ソーダ処理を組合せた表面処理も有用である。

【0182】また、特開昭56-28893号に開示されているような機械的粗面化、化学的エッティング、電解グレイン、陽極酸化処理さらに珪酸ソーダ処理を順に行つたものも好適である。

【0183】さらに、これらの処理を行つた後に、水溶性の樹脂、例えばポリビニルホスホン酸、スルホン酸基を側鎖に有する重合体および共重合体、ポリアクリル酸、水溶性金属塩（例えば硼酸亜鉛）もしくは、黄色染料、アミン塩等を下塗りしたものも好適である。

【0184】さらに特願平5-304358号に開示されているようなラジカルによって付加反応を起こし得る官能基を共有結合させたゾルゲル処理基板も好適に用いられる。

【0185】その他好ましい例として、任意の支持体上に表面層として耐水性の親水性層を設けたものも上げることができる。このような表面層としては例えばUS3055295号や、特開昭56-13168号記載の無機顔料と接着剤とからなる層、特開平9-80744記載の親水性膨潤層、特表平8-507727記載の酸化チタン、ポリビニルアルコール、珪酸類からなるゾルゲル膜等を挙げることができる。

【0186】これらの親水化処理は、支持体の表面を親水性とするために施される以外に、その上に設けられる光重合性組成物の有害な反応を防ぐため、かつ感光層の密着性の向上等のために施されるものである。

【0187】「保護層」本発明の望ましい様態である、走査露光用平版印刷版においては、通常、露光を大気中で行うため、光重合性組成物の層の上に、さらに、保護層を設けることが好ましい。保護層は、感光層中で露光により生じる画像形成反応を阻害する大気中に存在する

酸素、や塩基性物質等の低分子化合物の感光層への混入を防止し、大気中での露光を可能とする。従つて、このような保護層に望まれる特性は、酸素等の低分子化合物の透過性が低いことであり、さらに、露光に用いる光の透過は実質阻害せず、感光層との密着性に優れ、かつ、露光後の現像工程で容易に除去できることが望ましい。このような、保護層に関する工夫が従来よりなされており、米国特許第3、458、311号、特開昭55-49729号に詳しく述べられている。保護層に使用できる材料としては例えば、比較的、結晶性に優れた水溶性高分子化合物を用いることがよく、具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニルビロリドン、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸などのような水溶性ポリマーが知られているが、これらの内、ポリビニルアルコールを主成分として用いることが、酸素遮断性、現像除去性といった基本特性的にもっとも良好な結果を与える。保護層に使用するポリビニルアルコールは、必要な酸素遮断性と水溶性を有するための、未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテル、およびアセタールで置換されても良い。また、同様に一部が他の共重合成分を有していても良い。ポリビニルアルコールの具体例としては71~100モル%加水分解され、分子量が重量平均分子量で300から2400の範囲のものを挙げることができる。具体的には、株式会社クラレ製のPVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8等が挙げられる。

【0188】保護層の成分（PVAの選択、添加剤の使用）、塗布量等は、酸素遮断性・現像除去性の他、カブリ性や密着性・耐傷性を考慮して選択される。一般には使用するPVAの加水分解率が高い程（保護層中の未置換ビニルアルコール単位含率が高い程）、膜厚が厚い程酸素遮断性が高くなり、感度の点で有利である。しかしながら、極端に酸素遮断性を高めると、製造時・生保存時に不要な重合反応が生じたり、また画像露光時に、不要なカブリ、画線の太りが生じたりという問題を生じる。また、画像部との密着性や、耐傷性も版の取り扱い上極めて重要である。即ち、水溶性ポリマーからなる親水性の層を親油性の重合層に積層すると、接着力不足による膜剥離が発生しやすく、剥離部分が酸素の重合阻害により膜硬化不良などの欠陥を引き起こす。これに対し、これら2層間の接着性を改良すべく種々の提案がなされている。例えば米国特許第292501号、米国特許第44563号には、主にポリビニルアルコールから

なる親水性ポリマー中に、アクリル系エマルジョンまたは水不溶性ビニルビロリドン-ビニルアセテート共重合体などを20～60重量%混合し、重合層の上に積層することにより、十分な接着性が得られることが記載されている。本発明における保護層に対しては、これらの公知の技術をいずれも適用することができる。このような保護層の塗布方法については、例えば米国特許第3,458,311号、特開昭55-49729号に詳しく記載されている。

【0189】さらに、保護層に他の機能を付与することもできる。例えば、露光に使う、350nmから450nmの光の透過性に優れ、かつ500nm以上の光を効率良く吸収しうる、着色剤（水溶性染料等）の添加により、感度低下を起こすことなく、セーフライト適性をさらに高めることができる。

【0190】本発明の光重合性組成物を用いた感光材料を画像形成材料として使用する際には、通常、画像露光したのち、現像液で感光層の未露光部を除去し、画像を得る。これらの光重合性組成物を平版印刷版の作成に使用する際の好ましい現像液としては、特公昭57-7427号に記載されているような現像液が挙げられ、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、メタケイ酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、アンモニア水などの無機アルカリ剤やモノエタノールアミンまたはジエタノールアミンなどの有機アルカリ剤の水溶液が適当である。このようなアルカリ溶液の濃度が0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%になるように添加される。

【0191】また、このようなアルカリ性水溶液には、必要に応じて界面活性剤やベンジルアルコール、2-フェノキシエタノール、2-ブトキシエタノールのような有機溶媒を少量含むことができる。例えば、米国特許第3375171号および同第3615480号に記載されているものを挙げることができる。

【0192】さらに、特開昭50-26601号、同58-54341号、特公昭56-39464号、同56-42860号の各公報に記載されている現像液も優れている。

【0193】その他、本発明の平版印刷版原版の製版プロセスとしては、必要に応じ、露光前、露光中、露光から現像までの間に、全面を加熱しても良い。このような加熱により、感光層中の画像形成反応が促進され、感度や耐刷性の向上、や、感度の安定化といった利点が生じ得る。さらに、画像強度・耐刷性の向上を目的として、現像後の画像に対し、全面後加熱もしくは、全面露光を行うことも有効である。通常現像前の加熱は150℃以下の穏和な条件で行うことが好ましい。温度が高すぎる、非画像部までがかぶってしまう等の問題を生じる。

現像後の加熱には非常に強い条件を利用する。通常は200～500℃の範囲である。温度が低いと十分な画像強化作用が得られず、高すぎる場合には支持体の劣化、画像部の熱分解といった問題を生じる。

【0194】本発明による走査露光平版印刷版の露光方法は、公知の方法を制限なく用いることができる。望ましい、光源の波長は350nmから450nmであり、具体的にはInGaN系半導体レーザーが好適である。露光機構は、内面ドラム方式、外面ドラム方式、フラットベッド方式等の何れでも良い。また、本発明の感光層成分は、高い水溶性のものを使用することで、中性の水や弱アルカリ水に可溶とすることもできるが、このような構成の平版印刷版は印刷機上に装填後、機上で露光-現像といった方式を行うことができる。

【0195】350～450nmの入手可能なレーザー光源としては以下のものを利用することができる。

【0196】ガスレーザーとして、Arイオンレーザー（364nm、351nm、10mW～1W）、Krイオンレーザー（356nm、351nm、10mW～1W）、He-Cdレーザー（441nm、325nm、1mW～100mW）、固体レーザーとして、Nd:YAG (YVO₄) とSHG結晶×2回の組み合わせ（355nm、5mW～1W）、Cr:LiSAFとSHG結晶の組み合わせ（430nm、10mW）、半導体レーザー系として、KNbO₃リング共振器（430nm、30mW）、導波型波長変換素子とAlGaAs、InGaAs半導体の組み合わせ（380nm～450nm、5mW～100mW）、導波型波長変換素子とAlGaInP、AlGaAs半導体の組み合わせ（300nm～350nm、5mW～100mW）、Al

30 GaInN（350nm～450nm、5mW～30mW）その他、パルスレーザーとしてN₂レーザー（337nm、パルス0.1～10mJ）、XeF（351nm、パルス10～250mJ）

【0197】特にこの中でAlGaInN半導体レーザー（市販InGaN系半導体レーザー400～410nm、5～30mW）が波長特性、コストの面で好適である。

【0198】また走査露光方式の平版印刷版露光装置としては、露光機構として内面ドラム方式、外面ドラム方式、フラットベッド方式があり、光源としては上記光源の中でパルスレーザー以外のもの全てを利用することができる。現実的には感材感度と製版時間の関係で、以下の露光装置が特に好ましい。

【0199】・内面ドラム方式でガスレーザーあるいは固体レーザー光源を1つ使用するシングルビーム露光装置

・フラットベッド方式で半導体レーザーを多数（10個以上）使用したマルチビームの露光装置

・外面ドラム方式で半導体レーザーを多数（10個以上）使用したマルチビームの露光装置

【0200】以上のようなレーザー直描型の平版印刷版においては、一般に感材感度 X (J/cm²)、感材の露光面積 S (cm²)、レーザー光源1個のパワー q (W)、レーザー本数 n 、全露光時間 t (s)との間に式 (eq 1) が成立する。

$$X \cdot S = n \cdot q \cdot t \quad \text{--- (eq 1)}$$

【0201】i) 内面ドラム(シングルビーム)方式の場合

レーザー回転数 f (ラジアン/s)、感材の副走査長 L_x (cm)、解像度 Z (ドット/cm)、全露光時間 t (s)の間には一般的に式 (eq 2) が成立する。

$$f \cdot Z \cdot t = L_x \quad \text{--- (eq 2)}$$

ii) 外面ドラム(マルチビーム)方式の場合

ドラム回転数 F (ラジアン/s)、感材の副走査長 L_x (cm)、解像度 Z (ドット/cm)、全露光時間 t (s)、ビーム数 (n) の間には一般的に式 (eq 3) が成立する。

$$F \cdot Z \cdot n \cdot t = L_x \quad \text{--- (eq 3)}$$

iii) フラットベッド(マルチビーム)方式の場合

ポリゴンミラーの回転数 H (ラジアン/s)、感材の副走査長 L_x (cm)、解像度 Z (ドット/cm)、全露光時間 t (s)、ビーム数 (n) の間には一般的に式 (eq 4) が成立する。

$$H \cdot Z \cdot n \cdot t = L_x \quad \text{--- (eq 4)}$$

【0202】実際の印刷版に要求される解像度 (2560 dpi)、版サイズ (A1/B1、副走査長 421 mm)、20枚/1時間程度の露光条件と本発明の感光性組成物の感光特性(感光波長、感度: 約 0.1 mJ/cm²)を上記式に代入することで、本発明の感材においては半導体レーザーのマルチビーム露光方式との組み合わせがより好ましいことが理解できる。さらに操作性、コスト等を掛け合わせることにより外面ドラム方式の半導体レーザーマルチビーム露光装置との組み合わせが最も好ましいことになる。

【0203】また、本発明による光重合性組成物に対するその他の露光光線としては、超高圧、高圧、中圧、低圧の各水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、可視および紫外の各種レーザーランプ、蛍光灯、タンクステン灯、太陽光等も使用できる。また、本発明による光重合性組成物の用途としては走査露光用平版印刷版の他、広く、光硬化樹脂の用途として知られるものに制限なく適用できる。例えば、必要に応じカチオン重合性化合物と併用した液状の光重合性組成物に適用することで、高感度な光造形用材料が得られる。また、光重合にともなう、屈折率の変化を利用し、ホログラム材料とすることもできる。光重合に伴う、表面の粘着性の変化を利用して様々な転写材料(剥離感材、トナー現像感材等)にも適用できる。マイクロカプセルの光硬化にも適用できる。フォトレジスト等の電子材料製造、インクや塗料、接着剤等の光硬化樹

脂材料にも適用できる。

【0204】

【実施例】以下、実施例によって本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

合成例 1

2-(1-methylnaphto[1,2-d]thiazol-2(1H)-ylidene)-1,3-dihydro-1-oxo-2H-indene (D 1) の合成

フラスコ中に、diisopropylamine 19.4ml(25.2mmol)、THF 150mlをはかりとり、窒素気流下、氷冷しながら

10 n -butyllithiumの1.3N ヘキサン溶液をゆっくりと滴下した。30分攪拌した後、冷却バスをドライアイス/エタノールバスに変え、1-indanone 3.17g(24.0mmol)をTHF 50mlに溶かした溶液をゆっくりと滴下した。さらに1時間攪拌後、1-methyl-2-(methylthio)-naphto[1,2-d]thiazolium 4-methylbenzenesulfonateの粉末 5g(12.0mmol)を少しづつ加えた。さらに3時間攪拌後、反応液を徐々に室温に戻したところで、反応液に水を加え、反応を終了させた。反応液を希塩酸により酸性にした後、酢酸エチルで抽出、得られた油層を水洗、硫酸マグネシウムにより乾燥させた後、溶媒を減圧留去し、黒色油状の粗生成物を得た。酢酸エチル/塩化メチレン(15:85 v:v)を溶離液としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製を行い、D 1の黄色結晶 1.2g(3.64 mmol)を得た。収率 30%。構造は核磁気共鳴スペクトル、赤外吸収スペクトル、質量分析スペクトル、元素分析(実測; 炭素 76.59%、水素 4.57% 計算値; 炭素 76.57%、水素 4.59%)により同定した。

【0205】融点[230-245°C](CHCl₃-EtOAc)、電子吸収スペクトル(THF)：吸収極大波長 421 nm、吸収極大モル吸光係数 48000。

【0206】合成例 2

2-(3-ethyl-2(3H)-benzothiazolylidene)-1,3-dihydro-1-oxo-2H-indene (D 2) の合成

フラスコに水素化ナトリウム(6.0 wt%) 6.12g(153mmol)をはかりとり、窒素気流下 THF 500mlを加え、攪拌しサスペンジョンとした。さらに氷冷しながら、3-ethyl-1-2-(ethylthio)-2(3H)-benzothiazolium 4-methylbenzenesulfonateの粉末 30g(76.3mmol)を少しづつ加えた。

40 ついで、1-indanone 20.2g(153mmol)のTHF 100ml溶液を滴下した。氷冷下3時間、室温下3時間攪拌の後、反応液に20mlのメタノールを加えた。反応液を水1リットル、メタノール1リットルの混合液に攪拌しながら少しづつ投入したところ、黄色の粗結晶が得られた。粗結晶をメタノール 200ml に懸濁させ、還流し精製、濾取することにより黄土色のD 2結晶 7.06g(24.1mmol)を得た。収率 32%。構造は核磁気共鳴スペクトル、赤外吸収スペクトル、質量分析スペクトル、元素分析(実測; 炭素 73.41%、水素 5.12% 計算値; 炭素

50 73.69%、水素 5.15%)により同定した。

【0207】融点[205-215°C](MeOH)、電子吸収スペクトル(MeOH)：吸収極大波長411nm、吸収極大モル吸光係数44000。酸化電位(CH₃CN, vs Ag/AgCl) +0.90V。

【0208】合成例3

2-(3-ethyl-2(3H)-benzothiazolylidene)-1,3-dihydro-1-oxo-3-phenyl-2H-indene (D14) の合成

フラスコに水素化ナトリウム(60wt%) 1.2g(30mmol)をはかりとり、窒素気流下THF100mlを加え、攪拌しサスペンションとした。さらに氷冷しながら、3-ethyl-2-(ethylthio)-2(3H)-benzothiazolium 4-methylbenzenesulfonateの粉末5.9g(15mmol)を少しづつ加えた。ついで、3-phenyl-1-indanone 6.24g(30mmol)のTHF50ml溶液を滴下した。氷冷下3時間、室温下3時間攪拌の後、反応液に20mlのメタノールを加えた。反応液を水100ml、メタノール100mlの混合液に攪拌しながら少しづつ投入したところ、黄色の粗結晶が得られた。粗結晶をメタノール100mlに懸濁させ、還流し精製、濾取することにより黄色のD14結晶1.23g(3.33mmol)を得た。収率22%。構造は核磁気共鳴スペクトル、赤外吸収スペクトル、質量分析スペクトル、元素分析(実測；炭素78.00%、水素5.15% 計算値；炭素78.02%、水素5.18%)により同定した。

【0209】融点[203-205°C](MeOH)、電子吸収スペクトル(MeOH)：吸収極大波長412nm、吸収極大モル吸光係数41000。酸化電位(CH₃CN, vs Ag/AgCl) +0.95V。

【0210】合成例4

2-(3-ethyl-2(3H)-benzothiazolylidene)-1,3-dihydro-3-oxo-2H-indene-1-carboxylic acid (D4) の合成
フラスコに水素化ナトリウム(60wt%) 2.4g(60mmol)をとり、窒素気流下THF100mlを加え、攪拌しサスペンションとした。さらに氷冷しながら、3-ethyl-2-(ethylthio)-2(3H)-benzothiazolium 4-methylbenzenesulfonateの粉末5.9g(15mmol)を少しづつ加えた。ついで、1-carboxy-3-indanone 5.28g(30mmol)のTHF30ml溶液を滴下した。氷冷下3時間、室温下3時間攪拌の後、反応液に20mlのメタノールを加えた。反応液を塩酸酸性とした後、水100ml、メタノール100mlの混合液に攪拌しながら少しづつ投入したところ、黄色の粗結晶が得られた。粗結晶をメタノール100mlに懸濁させ、還流し精製、濾取することにより黄色のD4結晶1.48g(4.39mmol)を得た。収率29%。構造は核磁気共鳴スペクトル、赤外吸収スペクトル、質量分析スペクトル、元素分析(実測；炭素67.61%、水素4.48% 計算値；炭素67.64%、水素4.48%)により同定した。

融点[163-168°C](MeOH)。

【0211】合成例5

2-(3-(trimethylsilylmethyl)-2(3H)-benzothiazolylidene)-1,3-dihydro-1-oxo-2H-indene (D3) の合成

フラスコ中でtrimethylsilylmethyl triflate 5.2g(22mmol)、2-(methylthio)benzothiazole 3.63g(20mmol)、塩化メチレン20mlを混合し2時間攪拌した。塩化メチレンを減圧留去後、酢酸エチル100gを加え、析出した固体を濾取し、3-(trimethylsilylmethyl)-2-(methylthio)-2(3H)-benzothiazolium triflateの白色結晶7.7g(18mmol)を得た。

【0212】ついで、フラスコに水素化ナトリウム(60wt%) 0.8g(20mmol)をとり、窒素気流下THF100mlを加え、攪拌しサスペンションとした。さらに氷冷しながら、3-(trimethylsilylmethyl)-2-(methylthio)-2(3H)-benzothiazolium triflateの粉末4.18g(10mmol)を少しづつ加えた。ついで、1-indanone 2.64g(20mmol)のTHF100ml溶液を滴下した。氷冷下3時間、室温下3時間攪拌の後、反応液に20mlのメタノールを加えた。反応液を水11、メタノール11の混合液に攪拌しながら少しづつ投入したところ、黄色の粗結晶が得られた。粗結晶をメタノール200mlに懸濁させ、還流し精製、濾取することにより黄土色のD3結晶1.2g(3.41mmol)を得た。収率34%。構造は核磁気共鳴スペクトル、赤外吸収スペクトル、質量分析スペクトル、元素分析(実測；炭素68.30%、水素6.05% 計算値；炭素68.33%、水素6.02%)により同定した。

【0213】融点[188-190°C](MeOH)、電子吸収スペクトル(MeOH)：吸収極大波長417nm、吸収極大モル吸光係数39000。酸化電位(CH₃CN, vs Ag/AgCl) +0.85V。

【0214】合成例6

2-(5-(1,1-dimethylethyl)-1,3-benzodithiol-2-ylidene)-1,3-dihydro-1-oxo-2H-indene (D18) の合成
フラスコに5-(1,1-dimethylethyl)-3a,7a-dihydro-benzodithiol-1-iium perchlorate 1.54g(5mmol)、1-indanone 0.33g(2.5mmol)、塩化メチレン10mlを加え、室温で2時間攪拌した。塩化メチレンを減圧留去後エタノール20mlを加え、析出した粗結晶を濾取、エタノールにより再結晶を行い、D-18の黄色結晶0.66g(1.9mmol)を得た。収率78%。構造は核磁気共鳴スペクトル、赤外吸収スペクトル、質量分析スペクトル、元素分析(実測；炭素70.99%、水素5.39% 計算値；炭素70.97%、水素5.36%)により同定した。

【0215】融点[210-212°C](MeOH)。電子吸収スペクトル(THF)：吸収極大波長405nm、吸収極大モル吸光係数32000。

【0216】実施例1～8、比較例1～7

(支持体の調製) 厚さ0.3mmのアルミニウム板を10重量%水酸化ナトリウムに60°Cで25秒間浸漬してエッチングした後、流水で水洗後20重量%硝酸で中和洗浄し、次いで水洗した。これを正弦波の交番波形電流を用いて1重量%硝酸水溶液中で300クーロン/dm²の

陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。引き続いて1重量%水酸化ナトリウム水溶液中に40°Cで5秒間浸漬後30重量%の硫酸水溶液中に浸漬し、60°Cで40秒間デスマット処理した後、20重量%硫酸水溶液中、電流密度2A/dm²において、陽極酸化皮膜の厚さが2.7g/m²になるように、2分間陽極酸化処理した。その表面粗さを測定したところ、0.3μm (JIS B 0601*

ソルーゲル反応液

テトラエチルシリケート	50重量部
水	20重量部
メタノール	15重量部
リン酸	0.05重量部

【0219】上記成分を混合、攪拌すると約5分で発熱が開始した。60分間反応させた後、以下に示す液を加※

【0220】

ピロガロールホルムアルデヒド縮合樹脂(分子量2000)	4重量部
ジメチルフタレート	5重量部
フッ素系界面活性剤(N-ブチルペルフルオロオクタン)	0.7重量部
スルホンアミドエチルアクリレート/ポリオキシエチレンアクリレート共重合体:分子量2万)	
メタノールシリカゾル(日産化学工業(株)製、メタノール30重量%)	50重量部
メタノール	800重量部

【0221】(感光層の調製)このように処理されたアルミニウム板上に、下記組成の光重合性組成物を乾燥塗布量が1.0~2.0g/m²となるように塗布し、80°C★

★2分間乾燥させ感光層を形成させた。

【0222】

ベンタエリスリトールテトラアクリレート	1.5g
ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体 (共重合モル比75/25)	2.0g
光重合開始系(表1中に記載)	
増感色素(D1, D2, D14, DR-1~DR-3)	Xg
活性剤(A-1~A-5)	Yg
共増感剤(C-1~C-3)	Zg
フッ素系ノニオン界面活性剤(F-177P)	0.03g
熱重合禁止剤N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩	0.01g
顔料分散物	2.0g
顔料分散物の組成	
組成: Pigment Blue 15:6	15重量部
アリルメタクリレート/メタクリル酸共重合体 (共重合モル比83/17)	10重量部
シクロヘキサン	15重量部
メトキシプロピルアセテート	20重量部
プロピレングリコールモノメチルエーテル	40重量部
メチルエチルケトン	20g
プロピレングリコールモノメチルエーテル	20g

【0223】(保護層の調製)この感光層上にポリビニルアルコール(ケン化度98モル%、重合度550)の3重量%の水溶液を乾燥塗布量が2g/m²となるように塗布し、100°Cで2分間乾燥した。

に、富士写真フィルム(株)製の富士ステップガイド(△D=0.15で不連続的に透過光学濃度が変化するグレースケール)を密着させ、光学フィルターを通したキセノンランプにより既知の露光エネルギーとなるよう

【0224】(感度の評価)このように得られた感材上

に露光を行った。その後、下記組成の現像液に25°C、

10秒間浸漬し、現像を行い、画像が完全に除去される最高の段数を読み、その露光エネルギー量を求め、感度を算出した（単位、mJ/cm²）。エネルギー量が小さい程、高感度である。短波半導体レーザへの露光適性を見*（現像液の組成）

D P - 4 (富士写真フィルム社製)	65.0 g
水	880.0 g
リボミンLA (20%水溶液、ライオン(株)社製)	50.0 g

【0226】

※※【表1】

	開始系				感光層塗布量 (mg/m ²)	感度 (mJ/cm ²)
	増感色素 X(g)	活性剤 Y(g)	共感剤 Z(g)			
実施例1	D2	0.07	A-1	0.06	-	1.5
実施例2	D2	0.07	A-2	0.03	-	1.5
実施例3	D2	0.07	A-3	0.05	-	1.5
実施例4	D2	0.07	A-4	0.08	C-1	0.15
実施例5	D2	0.07	A-5	0.1	C-1	0.2
実施例6	D2	0.05	A-2	0.06	C-3	0.10
実施例7	D1	0.02	A-1	0.05	C-2	0.25
実施例8	D14	0.04	A-2	0.03	C-2	0.10
比較例1	D2	0.07	-	-	-	1.5
比較例2	-	-	A-1	-	-	1.5
比較例3	-	-	A-2	0.03	-	1.0
比較例4	-	-	A-4	0.08	C-1	1.5
比較例5	DR-1	0.07	A-1	0.06	-	0.8
比較例6	DR-2	0.07	A-1	0.06	-	1.2
比較例7	DR-3	0.07	A-1	0.06	-	1.0

【0227】実施例1～8で明らかのように本発明の開始系は実用上十分な高感度を示す。比較例1～3により、本発明の開始系は増感色素と活性剤の併用によって高感度を発現しうることが明らかであり、さらに、実施例1～5からは本発明の活性剤は、その増感機構によらず広い範囲のものが適用できることがわかる。さらに、実施例1と比較例5～7との比較により、本発明の増感色素が、高感度を示す構造上の特徴が、1, 3-ジヒドロ-1-オキソ-2H-インデン部分構造にあることが示唆されるが、これは予期し得ぬ発見であった。

【0228】実施例9～16、比較例8

以下の手順で平版印刷版を作製し、印刷性能を評価した。結果を表2に示す。

【0229】「支持体の前処理」厚さ0.3mmの材質1Sのアルミニウム板を8号ナイロンブラシと800メッシュのパミストンの水懸濁液を用い、その表面を砂目とした後、よく水で洗浄した。10重量%水酸化ナトリウムに70℃で60秒間浸漬してエッティングした後、流水で水洗後20重量%硝酸で中和洗浄し、次いで水洗した。これをVA=12.7Vの条件で、正弦波の交番波形電流を用いて1重量%硝酸水溶液中で300クーロン

30 /dm²の陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。その表面粗さを測定したところ、0.45μm (JIS B 0601によるRa表示) であった。

【0230】「支持体表面の親水化処理」上記の支持体を、3号ケイ酸ソーダ(SiO₂=28～30%、Na₂O=9～10%、Fe=0.02%以下)の2.5重量%、pH=11.2、70℃の水溶液に13秒浸漬し、続いて水洗した。表面の蛍光X線分析により求めた、Si元素量から、表面シリケート量は10mg/m²と求められた。

40 【0231】「中間層の塗設」上記の親水化支持体表面上に、フェニルホスホン酸の塗布量が20mg/m²となるようように、下記の(A)の組成の塗布液を調製し、ホイラーにて180rpmの条件で塗布後、80℃で30秒間乾燥させた。

【0232】(中間層塗布液A)

フェニルホスホン酸 0.07g～1.4g
メタノール 200g

【0233】「感光層の塗設」上記中間層を設けた支持体上に、下記組成の感光液を調製し、塗布量が1.0～50 2.0g/m²になるように、ホイラーで塗布し、100℃

で1分間乾燥させた。

(感光液)

付加重合性化合物（表2中に記載の化合物）	1.5 g
バインダーポリマー（表2中に記載の化合物）	2.0 g
増感色素（表2中に記載の化合物）	0.1 g
活性剤（表2中に記載の化合物）	0.1 g
共増感剤（表2中に記載の化合物）	0.3 g
着色顔料分散物	2.0 g

顔料分散物の組成

Pigment Blue 15:6	15重量部
アリルメタクリレート/メタクリル酸共重合体 (共重合モル比83/17)	10重量部
シクロヘキサン	15重量部
メトキシプロピルアセテート	20重量部
プロピレングリコールモノメチルエーテル	40重量部
熱重合禁止剤（N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩）	0.01 g
界面活性剤（大日本インキ化学工業（株）製、メガファックF-177）	0.02 g
メチルエチルケトン	20.0 g
ポロピレングリコールモノメチルエーテル	20.0 g

【0235】「保護層の塗設」この感光層上にボリビニルアルコール（ケン化度98モル%、重合度550）の3重量%の水溶液を乾燥塗布重量が2g/m²となるように塗布し、100°Cで2分間乾燥した。

【0236】「平版印刷版原版の露光」上記のようにして得られた平版印刷版原版を光源として、400nmの単色光を用い、版面露光エネルギー密度200μJ/cm²となるように露光パワーを調節し、ベタ画像露光および175線/インチ、1%刻みで1から99%となる網点画像露光を行った。

【0237】「現像/製版」富士写真フィルム（株）製自動現像機LP-850に所定の現像液（表2中に記載）と富士写真フィルム（株）製フィニッシャーFP-2Wをそれぞれ仕込み現像液温度30°C、現像時間18秒の条件で露光済みの版を現像/製版し、平版印刷版を得た。

【0238】「耐刷性試験」印刷機としてローランド社製R201を使用し、インキとして大日本インキ社製G EOS-G（N）を使用した。ベタ画像部の印刷物を観察し、画像がかすれはじめた枚数によって耐刷性を調べた。数字が多いほど耐刷性が良い。

【0239】「網点耐刷性強制試験」印刷機としてローランド社製R201を使用し、インキとして大日本インキ社製G EOS-G（N）を使用した。印刷開始から5000枚目に富士写真フィルム（株）製PSプレートクリーナーCL-2を印刷用スポンジにしみこませ、網点部を拭き、版面のインキを洗浄した。その後、10,000枚印刷を行い、印刷物における網点の版飛びの有無を目視で観察した。

【0240】「汚れ性試験」印刷機としてローランド社製R201を使用し、インキとして大日本インキ社製G EOS-G（S）を使用した。非画像部（未露光部）の印刷物を観察し、汚れ性を評価した。

【0241】（表2中の付加重合性化合物）
(M-1) ペンタエルスリートールテトラアクリレート
(新中村化学工業（株）製；NKエステルA-TMM
T)

(M-2) グリセリンジメタクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー（共栄社化学（株）製；UA101H）

【0242】（表2中のバインダーポリマー）
(B-1) アリルメタクリレート/メタクリル酸/N-イソプロピルアクリルアミド（共重合モル比67/13/20）

NaOH滴定により求めた実測酸価1.15meq/g
GPC測定により求めた重量平均分子量13万

【0243】(B-2) アリルメタクリレート/メタクリル酸共重合体（共重合モル比83/17）

NaOH滴定により求めた実測酸価1.55meq/g
GPC測定により求めた重量平均分子量12.5万

【0244】(B-3) 下記ジイソシアネートとジオールの縮重合物であるポリウレタン樹脂
4,4'-ジフェニルメタンジイソシネート(MDI)

ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)
ポリプロピレングリコール、重量平均分子量1000
(PPG1000)

50 2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオニックアシ

ッド (DMPA)

共重合モル比 (MDI/HMDI/PPG1000/DMPA) 40/10/15/35

NaOH滴定により求めた実測酸価 1.05 meq/g

GPC測定より求めた重量平均分子量 4.5万

【0245】(表2中の現像液)

(DV-1) 下記組成からなるpH10の水溶液

モノエタノールアミン 0.1 重量部

トリエタノールアミン 1.5 重量部

下記式1の化合物 4.0 重量部

下記式2の化合物 2.5 重量部

下記式3の化合物 0.2 重量部

水 91.7 重量部

【0246】(DV-2) 下記組成からなるpH10の水溶液

炭酸水素ナトリウム 1.2 重量部

炭酸ナトリウム 0.8 重量部

下記式1の化合物 3.0 重量部

下記式2の化合物 2.0 重量部

下記式3の化合物 0.2 重量部

水 92.8 重量部

【0247】(DV-3) 下記組成からなるpH13の水溶液

1Kケイ酸カリウム 3.0 重量部

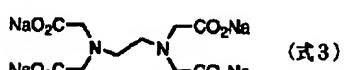
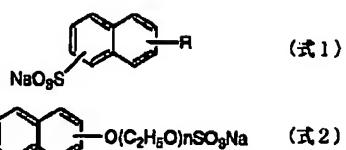
水酸化カリウム 1.5 重量部

下記式3の化合物 0.2 重量部

水 95.3 重量部

【0248】

【化35】



【0249】(ここでRはHまたはC₄H₉であり、nは約4(平均値)である。)

【0250】

20 【表2】

No	感光層 付加重合性 化合物	感光層 ハイドロマー	感光色素	活性剤	共増 感剤	塗布量 (mg/m ²)	現像液 組成	印刷性 現像部耐 刷性(枚)	印刷性 網点部耐 刷性	印刷性 非現像部 汚れ性
実施例9	M-1	B-1	D3	A-2	C-2	1.5	DV-1	100,000	良好	良好
実施例10	M-2	B-1	D4	A-1	C-2	2	DV-2	70,000	良好	良好
実施例11	M-2	B-3	D18	A-2	C-1	1.8	DV-3	200,000	良好	良好
実施例12	M-1	B-2	D23	A-2	C-1	2.5	DV-1	80,000	良好	良好
実施例13	M-1	B-1	D24	A-1	C-1	1	DV-1	70,000	良好	良好
実施例14	M-2	B-3	D37	A-3	C-1	1	DV-3	50,000	良好	良好
実施例15	M-2	B-3	D36	A-4	C-3	2.5	DV-3	50,000	良好	良好
実施例16	M-2	B-1	D25	A-2	C-2	1.8	DV-1	80,000	良好	良好
比較例8	M-1	B-1	—	A-2	C-1	1.5	DV-1	画像流れ	画像流れ	良好

【0251】表2から明らかなように、本発明による平版印刷版は走査露光により高い生産性をもって製版可能な条件、即ち、非常に低エネルギーの露光条件によっても、優れた平版印刷版を提供する。一方、本発明の開始系を用いない、比較例8では、実用可能な平版印刷版は得られなかった。

【0252】実施例17

開始系を下記のような組成に変え、光重合層の膜厚を1.5g/m²に変えた以外は実施例1～8と同様に、平版印刷版原版を調製した。

開始系 D35 0.07g

チタノセン A-1 0.08g

共増感剤 C-2 0.2g

【0253】得られた平版印刷版原版をに対し、400nmの単色光を用い、露光エネルギー密度0.25mJ/cm²となる条件で、走査露光を行った。次に、版を100°Cで、10秒間加熱後、先述の現像処理を実施した。

【0254】視認性に優れた、青色の画像を有する平版印刷版が得られた。得られた版を用い、ハイデルベルグ社KOR-D機を用い、オフセット印刷を実施したところ、画像濃度、汚れ性に優れた印刷物を5万枚以上得ることができた。

【0255】実施例18

40 実施例17の版を露光前に黄色灯下に1時間さらした後、全く同様に製版・印刷を実施した。実施例17と全く同様の良好な結果が得られた。

【0256】実施例19

実施例18の版を、温度65%、45°Cの強制保存条件下で3日間保存後、実施例17と同様に、製版・印刷を実施した。実施例17と同様の良好な結果が得られた。

【0257】実施例20

PETフィルム上に下記組成からなる感光層を塗布量2.0g/m²となるように塗設した。

50 【0258】

感光層全固形分中の含有量

バインダー樹脂 (ポリメチルメタクリレート)	9.0 wt%
増感色素 D 15	1.5 wt%
活性剤 A-6	5.0 wt%
酸消色染料 (ピクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸塩)	2.0 wt%

【0259】得られた青色の感材を、メタルハライドランプにて、30秒間露光を行った。青色が完全に消色

し、淡黄色の透明フィルムに変化した。このように、本開始系は酸発生剤としても機能する。

【0260】実施例21

活性剤をA-7に変えた以外は実施例20と同様の操作を行った。実施例20と同様の色素の光消色が認められ*

*た。

【0261】実施例22

活性剤をA-8に変えた以外は実施例21と同様の操作を行った。色素の光消色が認められた。

10 【0262】実施例23

PETフィルム上に下記組成からなる感光層を塗布量2.0g/m²となるように塗設した。

感光層全固形分中の含有量

バインダー樹脂 (ポリメチルメタクリレート)	9.0 wt%
増感色素 D 26	1.5 wt%
活性剤 A-9	8.5 wt%

【0263】得られた感材表面上の膜面pHを測定した

ところ、5.6を示した。次に感材をキセノンランプで5分間露光後、膜面pHを測定したところ、9.5を示した。このように、本開始系は光塩基発生能を有する。※20

※【0264】実施例24

PETフィルム上に下記組成からなる感光層を塗布量2.0g/m²となるように塗設した。

【0265】

感光層全固形分中の含有量

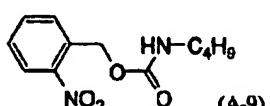
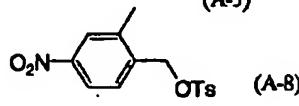
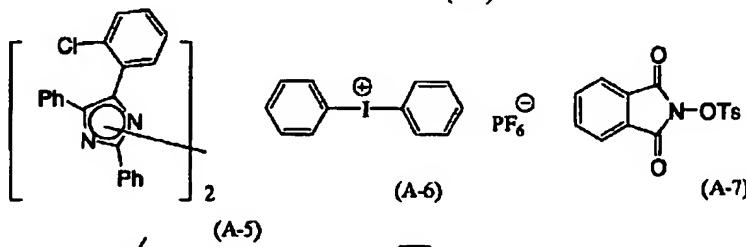
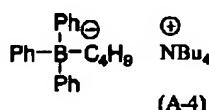
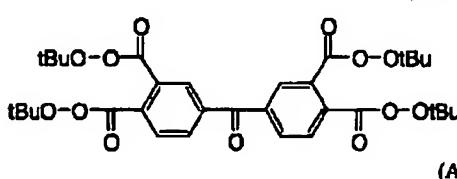
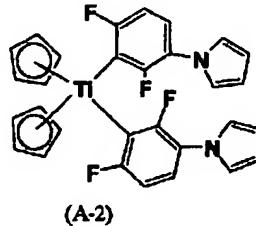
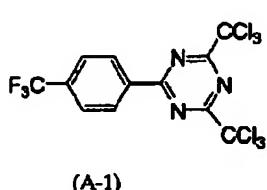
バインダー樹脂 (ポリメチルメタクリレート)	9.0 wt%
増感色素 D 15	1.5 wt%
活性剤 A-6	5.0 wt%
酸化発色染料 (ロイコクリスタルバイオレット)	2.0 wt%

【0266】得られた淡黄色透明の感材を、メタルハライドランプにて、30秒間露光を行った。鮮やかな青色に発色した。これは、本開始系のラジカル生成によるロイコ色素の酸化発色と考えられる。式1～3以外の実施★

★例および比較例中の化合物の構造は以下のとおりである。

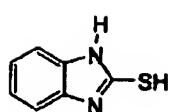
【0267】

【化36】

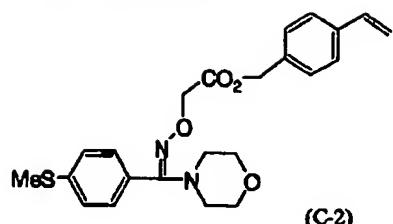


【0268】

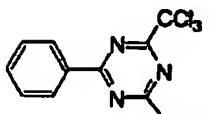
* * 【化37】



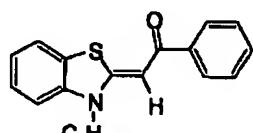
(C-1)



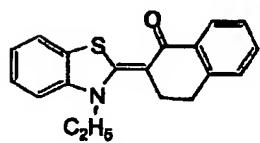
(C-2)



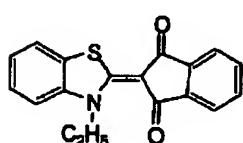
(C-3)



(DR-1)



(DR-2)



(DR-3)

【0269】(ここで、Tsはトリル基を表す。)

【0270】

【発明の効果】本発明の平版印刷版原版はInGANのような短波長の半導体レーザによる走査露光に適した十分な感度を有し、かつ耐刷性・汚れ性・安定性に優れた※

20※平版印刷版を与える。本発明の走査露光用平版印刷版原版は黄色灯下でのカブリが著しく改良されており、版を取り扱う作業性が大幅に改善することができる。また、本発明の光開始系は感度に優れ、ラジカル、酸、塩基を発生可能ある。

フロントページの続き

(72)発明者 川村 浩一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(72)発明者 國田 一人

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA11 AA12 AB03 AC08
AD01 BC13 BC31 CA28 CA32
CA41 CC20